
**Simulación de Procesos Mediante Mecanismos de
Transporte Difusivo Anómalo**

Tesis para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería de Procesos

Presenta:
I.Q. Samuel Alonso Bravo



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ingeniería de Procesos

**Simulación de Procesos Mediante Mecanismos de
Transporte Difusivo Anómalo**

Tesis para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería de Procesos

Presenta:
I.Q. Samuel Alonso Bravo

Asesores:
Dr. José Antonio Colín Luna
Dr. Eliseo Hernández Martínez

Marzo 2017

RESUMEN

En la actualidad las industrias química y petroquímica tienen características de desarrollo tecnológico propias de haber alcanzado la madurez, disponiendo de la infraestructura y de los equipos idóneos para generar grandes cantidades de productos de interés comercial a partir de un conjunto de materias primas mediante procesos químicos o conjunto de operaciones que permiten dicha transformación y así satisfacer una gama por demás variada de condiciones y necesidades. A propósito de los equipos, el reactor se considera como el núcleo de la mayoría de los procesos químicos y petroquímicos. Se calcula que el 75% de los productos químicos se obtienen con la ayuda de catalizadores, de los cuales el 90% corresponden a reacciones catalizadas por un sólido. De los reactores que usan un catalizador sólido, los de lecho empacado son los de mayor espectro de aplicación. El lecho está conformado de pastillas catalíticas porosas, las cuales podrían presentar la mayor resistencia al transporte debido a sus características estructurales. Pero, para que se lleve a cabo la transformación química, se deben de cumplir dos etapas, a saber, difusión externa donde la fase fluida pasa a través de los espacios huecos entre pastillas catalíticas, dominando el proceso de convección, y la segunda, difusión interna, donde el reactivo se transporta desde la superficie del catalizador al interior de los poros hasta alcanzar un sitio activo, presentándose en serie procesos de transporte de masa con transformaciones químicas, es decir, interacciones reacción-transporte (RT).

Por la estructura compleja del lecho y principalmente de las pastillas catalíticas, resulta virtualmente imposible realizar una descripción matemática exacta, sin embargo, se han desarrollado metodologías para tratar de explicar estos fenómenos de manera aproximada. Las más “realistas” incluyen las interacciones RT en el interior de la partícula catalítica, introduciendo una dimensión más al problema. Pero haciendo uso del concepto de factor de efectividad (FE), introducido por Thiele, se reduce la dimensionalidad de las ecuaciones, dejándolas dependientes de un solo parámetro adimensional, además, da información del desempeño de la partícula catalítica. Para su determinación, se establecen los balances de materia y energía que se combinan con las leyes constitutivas de Fick y Fourier, respectivamente, obteniéndose modelos de transporte con propiedades constitutivas. Sin embargo, las leyes constitutivas presentan

dos inconvenientes; predicen una velocidad instantánea de difusión de materia o energía a tiempos cortos y en segundo lugar, no son válidas en sistemas heterogéneos y anisotrópicos.

La alternativa más popular para solventar el problema de propagación instantánea es la propuesta desde el año 1948 por Cattaneo, el cual introduce un tiempo de relajación en la primera ley de Fick, para obtener un modelo del tipo onda amortiguada, donde ahora el flujo tendrá una velocidad de difusión finita, nombrándose como ecuación de difusión de Cattaneo (EDC). Por otro lado, una manera de abordar las interacciones RT en sistemas heterogéneos, es a través de la difusión anómala la cual puede ser descrita por medio de operadores fraccionarios, los cuales son esencialmente no locales y conservan los efectos de memoria.

Por lo anterior, este trabajo se propone el desarrollo de un modelo matemático a partir de la EDC mediante el reemplazo de los operadores de orden entero por los correspondientes de orden fraccional, para llegar a una generalización. Con dicho modelo de realizará el análisis de las interacciones RT en pastillas catalíticas y se cuantificara el FE, contrastando los resultados con los obtenidos de los modelos de transporte clásicos.

Índice general

CAPÍTULO 1	1
Generalidades	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema.	4
1.3. Justificación.....	5
1.4. Hipótesis.....	6
1.5. Objetivos	6
1.5.1. Objetivo general.....	6
1.5.2 Objetivos específicos	6
 CAPÍTULO 2	7
MARCO TEÓRICO	7
2.1. Reactores Heterogéneos.	7
2.2. Interacciones RT en pastillas catalíticas porosas.....	8
2.3. Factor de efectividad.	9
2.4. Una revisión al modelo clásico de difusión.	13
2.5. Modificaciones al modelo de difusión clásica.	15
2.6. Difusión anómala.....	16
2.7. Cálculo fraccionario.....	17
 CAPÍTULO 3	21
Metodología.....	21

3.1. Generalizaciones de la ERDF.....	21
3.1.1. ERDF espacio fraccional (ERDFEF).....	21
3.1.2. ERDF tiempo fraccional (ERDFTF).	22
3.1.3. ERDF espacio-tiempo fraccional (ERDFETF).....	23
3.2. Generalizaciones de la ERDC.	23
3.2.1. ERDC espacio fraccional (ERDCEF).	24
3.2.2. ERDC tiempo fraccional (ERDCTF).	25
3.2.3. ERDC espacio-tiempo fraccional (ERDCETF).	26
3.3. El esquema numérico.	28
3.3.1. Esquema de diferencias finitas fraccionarias.....	29
3.3.2. Ecuación RDF.	30
3.3.3. Esquema numérico para Cattaneo fraccional.	31
 CAPÍTULO 4.	 34
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	34
4.1. Modelo reacción-difusión de Fick (ERDF).....	34
4.2. Ecuación de reacción-difusión de Cattaneo (ERDC).....	36
4.3. Análisis de los modelos generalizados de difusión de Fick y Cattaneo.....	39
4.3.1 Ecuación reacción-difusión espacio fraccional de Fick (ERDEFF).	39
4.3.2. Ecuación reacción-difusión espacio fraccional de Cattaneo (ERDEFC).	40
4.3.4. Ecuación reacción-difusión espacio-tiempo fraccional de Cattaneo (ERDETFC).	45
 CAPÍTULO 5.	 47
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	47

5.1. Conclusiones.....	47
5.2. Perspectivas.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	49

Índice de figuras.

2.1. Reactor catalítico de lecho fijo.....	8
2.2. Porción de una pastilla catalítica porosa.	9
2.3. Pastilla catalítica.....	11
4.1. Perfil de concentraciones en el estado estacionario de una partícula catalítica para diferentes valores de Φ para la ERDF.	35
4.2. FE en función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores de Φ para la ERDF.	36
4.3. Decaimiento de la concentración en el estado estacionario para diferentes valores de tiempo de relajación τ para la ERDC.....	37
4.4. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores del tiempo de relajación τ para la ERDC.	38
4.5. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores del orden de la derivada espacial α	39
4.6. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α de la derivada espacial de la ERDEFC con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$	40
4.7. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α de la derivada espacial de la ERDEFC con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$. Aumento en el intervalo $0 < \bar{t} \leq 0.1$. .	40
4.8. Decaimiento de la concentración adimensional \bar{C} en el estado estacionario en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDETC con $\bar{\tau}^\beta = 0.1$ y $\Phi = 1$	42
4.9. Decaimiento de la concentración adimensional \bar{C} en el estado estacionario en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDETC con $\bar{\tau}^\beta = 0.1$ y $\Phi = 1$	43
4.10. FE como en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDETC con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$	44

4.11. Perfil de concentraciones en el estado estacionario de una partícula catalítica para diferentes valores de α y β para la ERDETFC.	45
4.12. FE como en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α y β de la ERDETC con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$	46

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1. Antecedentes

Las reacciones químicas efectuadas en la industria química, petroquímica y petrolera se realizan en equipos especiales llamados reactores. De los cuales por su amplio espectro de aplicación los reactores de lecho empacado son los más ampliamente estudiados [1-3]. Sin embargo, debido a los avances en capacidad de cálculo y nuevas tecnologías, la investigación de estos equipos ha incorporado herramientas matemáticas novedosas y exitosas en otros campos de la ciencia, con el fin de aportar a la comprensión y mejora continua de dichos equipos. Esto está totalmente justificado considerando la compleja fenomenología que presentan este tipo de reactores, debida principalmente a que hacen uso de partículas catalíticas porosas para llevar a cabo las transformaciones químicas. Para que se lleven a cabo dichas transformaciones, se deben superar dos resistencias. Primeramente en la escala del lecho, comúnmente llamada difusión externa en la cual se transporta el reactivo desde el seno del fluido hasta la superficie externa del catalizador. Posteriormente se lleva a cabo el transporte del reactivo hacia los sitios activos en las paredes de los poros, llevándose a cabo la transformación química, estableciéndose interacciones reacción-transporte (RT). Por último se desorben los productos y se difunden de nuevo al seno del fluido.

El abordaje clásico al análisis y descripción de la fenomenología antes descrita, puede ser a través de los modelos pseudohomogéneo y heterogéneo. El primero trata el sistema de una o varias fases como un continuo. Es fácil observar que este modelo no da cuenta de las resistencias al transporte de masa y/o calor hacia el interior de los poros. Este enfoque reduccionista implica pérdida de gran parte de la información intrapartícula. Esto no es trivial debido a que la mayor parte del área catalíticamente activa reside en las paredes de los poros y puede representar la mayor resistencia al transporte. Por su parte los modelos heterogéneos dan cuenta de las resistencias al transporte y agregan una dimensión adicional (intrapartícula) al modelo matemático, representando un esfuerzo extra para su

solución. En general, estos métodos se basan en el establecimiento de los balances de materia y energía (para el caso no isotérmico), dando como resultado un modelo matemático descrito por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales. Este problema puntual fue tratado por en [4,5] quienes introdujeron de forma independiente la idea del factor de efectividad (FE) con lo cual se obtiene un modelo de orden reducido haciendo que la solución sea más fácil de obtener. Definieron al FE como la relación entre la velocidad de reacción teniendo en cuenta las limitaciones de transporte y la velocidad de reacción sin limitaciones de transporte (en las condiciones de la superficie de la partícula catalítica). Indica la eficiencia de una partícula catalítica y de alguna manera puede ser visto como un indicador de la eficiencia global del lecho. El cálculo del FE generalmente se realiza en estado estacionario, sin embargo, estudios sugieren que la operación periódica puede mejorar la eficiencia del proceso [6,7]. Existe un importante número de trabajos donde se estudia el factor de efectividad y se desarrollan expresiones aproximadas para obtener estimaciones rápidas o ampliar el enfoque a diferentes geometrías de partículas o cinéticas de reacción química [8-15]. Pero la forma estándar para el cálculo del FE, parte de las ecuaciones de conservación establecidas, combinándolas con las leyes constitutivas correspondientes para obtener los modelos clásicos de transporte. El trasfondo es que las ecuaciones de transporte clásicas tendrán propiedades constitutivas, sin embargo las leyes constitutivas están definidas para un medio homogéneo e isotrópico, por lo que su capacidad descriptiva estará limitada. Otra propiedad heredada es la de velocidad de propagación instantánea. Esto se puede ver desde la primera ley de Fick, la cual predice que el flujo se ajusta instantáneamente al gradiente de la propiedad transportada por medio de una propagación infinitamente rápida de perturbaciones locales, en otras palabras, cualquier perturbación realizada en un punto concreto se propaga instantáneamente al resto del espacio, lo cual es físicamente poco realista. Por lo anterior, se espera que la segunda ley de Fick, se comporte de igual forma. Así, a partir de la solución analítica o fundamental, la cual se caracteriza por una función de densidad de probabilidad de Gauss (siendo esta el sello distintivo de la difusión clásica) y de sus propiedades estadísticas se observa que la difusión de partículas se llevará a cabo con una variación que aumenta linealmente con el tiempo $\langle x^2(t) \rangle = Dt$. Por las razones antes descritas, las leyes constitutivas no serán adecuadas para la descripción de sistemas heterogéneos.

Para solventar este inconveniente, en un origen, Cattaneo argumentó que el flujo se ajustará al gradiente con un tiempo de relajación pequeño pero no nulo [16] por lo que a las leyes constitutivas se les debería introducir este tiempo de relajación para obtener finalmente un modelo modificado de difusión comúnmente llamado ecuación de Cattaneo (EC), siendo una extensión de la primera ley de Fick ya que ésta última se recupera cuando el tiempo de relajación tiende a cero. La característica esencial de la EC es su carácter hiperbólico.

Hasta aquí se ha tratado de describir los procesos difusivos por medio de la ED y la EC, sin embargo existen procesos que exhiben una evolución no previsible en el transcurso del tiempo, a estos fenómenos se les conoce como procesos de difusión anómala. La difusión anómala es un fenómeno fuertemente conectado con las interacciones en sistemas complejos. Hay muchos ejemplos de difusión anómala que incluyen transporte de carga, difusión de químicos en el subsuelo, subdifusión de biomacro-moléculas en células, baños térmicos caóticos, semi conductores amorfos, biopolímeros, proteínas e incluso en algunos ecosistemas [17-19]. En general, la evolución temporal de y dentro de sistemas complejos se desvía de las estadísticas Gaussianas, es decir, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en el transcurso del tiempo es no lineal $\langle x^2(t) \rangle = Dt^\gamma$. A partir del comportamiento de la partícula, la difusión anómala se clasifica en sub-difusión ($0 < \gamma < 1$) y súper-difusión ($1 < \gamma < 2$) [20-23].

Para el caso de partículas catalíticas consideradas como un sistema complejo en sí mismas, la difusión anómala se asocia a su naturaleza porosa y se espera que el transporte tenga un comportamiento no previsible debido al cambio en las trayectorias de las moléculas reactivas causadas por las imperfecciones, es decir, diversas escalas espaciales dentro de los poros en distancias cortas, lo cual sugiere la ausencia de longitudes características y consecuentemente la ausencia de un tiempo característico. En ese sentido, el cálculo fraccionario se presenta como una herramienta de modelado de procesos sub-difusivos y/o súper-difusivos [24]. La razón es que las derivadas de orden fraccionario acumulan toda la historia de la función y se le conoce como efecto de memoria, al contrario de las derivadas de orden entero, que dependen del comportamiento local de la función [25-29]. Esta propiedad nos permite reemplazar los operadores de orden entero por sus correspondientes de orden fraccional.

Con respecto a su solución, se han desarrollado métodos analíticos, tales como transformada rápida de Fourier, transformada de Laplace, transformada de Mellin, etc., para obtener soluciones analíticas de forma cerrada de las Ecuaciones Diferenciales Fraccionarias (EDF) [30], sin embargo, esto sólo ha sido posible para pocos casos simples (como algunos EDF lineales) [31,32]. Por lo tanto, el desarrollo de métodos numéricos eficaces y confiables para EDF y Ecuaciones Diferenciales Parciales Fraccionarias (EDPF) es de gran importancia.

En la actualidad, existen varios métodos numéricos para resolver EDF, como el método de diferencias finitas (rigurosamente hablando, método de diferencias finitas fraccionales), método de elementos finitos y el método espectral que son relativamente menos frecuentes en la literatura [33-36], mientras que sobre el método de diferencias finitas para EDF y EDPF es más basto y continúa desarrollándose. Esto se debe principalmente a las siguientes dos razones; es intuitivamente más simple de entender y desarrollar, pero sobre todo que existen numerosos resultados con respecto al análisis de estabilidad y convergencia.

Por lo tanto, dada la importancia de los reactores de lecho empacado, es necesario contar con modelos más detallados para su análisis y descripción. En ese sentido este trabajo se propone desarrollar modelos que permitan el análisis de la dinámica reacción-transporte en pastillas catalíticas basados en operadores espacio-tiempo fraccional. Los modelos generados serán aproximados por medio del método de Diferencias Finitas Fraccional (MDFF) implícitas. Finalmente los resultados de los modelos fraccionales serán contrastados con los resultados de los modelos tradicionales.

1.2. Planteamiento del problema.

La ingeniería de las reacciones químicas en el contexto de las reacciones catalizadas por sólidos, se ha ocupado en mejorar la comprensión de la fenomenología intrapartícula para un mejor diseño o ponderación de los reactores catalíticos de lecho empacado, debido a su gran importancia industrial. Sin embargo, a pesar de su larga data, se ha mostrado que el análisis clásico presenta varias problemáticas relacionadas con las suposiciones que se adoptan. La más notable es el uso extendido de leyes constitutivas, sin embargo estas son válidas en medios homogéneos e isotrópicos. Además, dichas leyes predicen velocidades de

difusión instantánea. Por lo anterior, la información obtenida estará alejada de la realidad y los cálculos de diseño, control y optimización tendrán una incertidumbre mayor. Se cuenta con modelos que corrigen la velocidad de difusión instantánea en forma de ecuación de onda amortiguada, sin embargo, estos modelos no incluyen la heterogeneidad e isotropía del interior del medio catalítico. Por lo que es preciso desarrollar modelos que atiendan las carencias de los modelos clásicos. La ruta seguida en este trabajo para solventar dichas carencias, es la aplicación del cálculo fraccionario para generar escenarios de modelización matemática los cuales ofrezcan un contexto natural para la modelización de fenómenos asociados a efectos no locales en el espacio y de memoria en el tiempo. La metodología anterior ha sido poco explorada para el análisis de reactores de lecho empacado. Es por eso que resulta relevante esta implementación, para aportar a la toma de decisiones en las etapas de diseño, control y optimización.

1.3. Justificación.

La necesidad de ponderar el comportamiento de los reactores de lecho empacado de forma rápida y eficiente conduce a la modelización. Para ello se toman en cuenta los diversos factores que interaccionan, de los cuales las interacciones reacción transporte intrapartícula tienen una gran preeminencia en la velocidad de reacción. Así, el modelo típico establece la resolución de los balances de materia y energía, los cuales se combinan con leyes constitutivas a pesar de que estas son válidas en medios homogéneos e isotrópicos. Por lo que resulta necesario contar con modelos más generales que describan los efectos de isotropía y no homogeneidad. Partiendo de lo anterior, este trabajo de investigación aportaría al entendimiento de los efectos de la heterogeneidad del sólido catalítico a través de la aplicación de operadores no locales en el contexto del cálculo fraccionario, con miras en mejorar la toma de decisiones en las etapas de diseño, control y optimización.

1.4. Hipótesis.

La aplicación de operadores con propiedades de no localidad y memoria propios del cálculo fraccional, a la descripción de las interacciones RT presentes en la superficie interna de pastillas catalíticas porosas, pueden dar una interpretación más realista en comparación con los modelos clásicos basados en leyes constitutivas.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Analizar las interacciones RT en pastillas catalíticas a través de un modelo generalizado de difusión espacio-tiempo fraccional y cuantificar el FE.

1.5.2 Objetivos específicos

- Generalizar los modelos clásicos de RT por medio de operadores de orden arbitrario.
- Desarrollar esquemas numéricos espacio-tiempo fraccional para el análisis de las interacciones RT en pastillas catalíticas.
- Analizar la dinámica de las interacciones RT en pastillas catalíticas y cuantificar su FE contrastándolo con los modelos clásicos.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2.1. Reactores Heterogéneos.

Los avances simultáneos en la catálisis y la ingeniería de reacción en las décadas de 1930 y 1940 actuaron como una fuerza impulsora para el inicio del diseño racional de los reactores catalíticos, reafirmando la característica distintiva de la ingeniería química, la relacionada con el análisis y diseño de reactores químicos, basado en los principios fundamentales de la ingeniería y fenómenos de transporte, contribuyendo al desarrollo y evolución de la Industria de Procesos. En ese sentido, el amplio espectro de aplicación de estos equipos obliga a su constante análisis con miras en su mejora y consecuente vigencia frente al surgimiento de otras tecnologías [1,2]. De los reactores heterogéneos los más populares son los de lecho empacado. La estructura del lecho está constituida de partículas catalíticas porosas de forma esférica, cilíndrica, placas o gránulos, típicamente. Para que pueda darse la reacción química los reactivos deben ponerse en contacto con la partícula catalítica lo cual implica movimiento de uno o más reactivos para alcanzar el sitio de reacción. El proceso global se da en dos escalas del reactor (Figura 2.1).

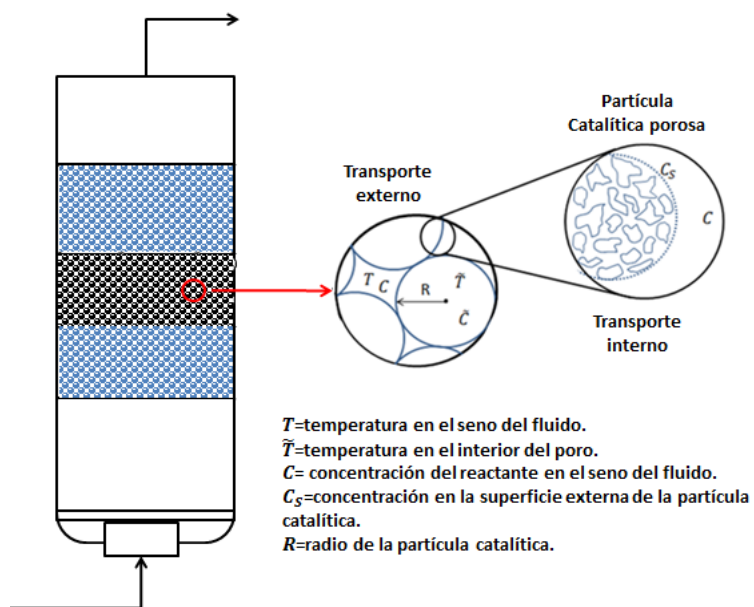


Figura 2.1. Reactor catalítico de lecho fijo.

En la primera etapa a escala del lecho, se da el movimiento del reactante a través de los espacios vacíos entre partículas catalíticas (transporte externo) predominando el transporte por convección. Si esta etapa es la más lenta, se dice que el proceso está controlado por el transporte externo (limitado por difusión externa).

En la segunda etapa a escala de la partícula catalítica, se dan en serie la difusión y transformación química dentro de los poros (transporte interno), estableciéndose interacciones del tipo reacción-transporte (RT). Dado que el fluido solamente puede acceder por los poros, pueda estar presente una resistencia significativa al transporte de masa y a la transferencia de calor. La resistencia al transporte provoca así una velocidad de reacción diferente dentro de la partícula con respecto a su superficie. Así, las limitaciones de transferencia de masa juegan un papel vital en la velocidad de reacción global, la tasa de conversión y la formación del producto. Si esta etapa es la más lenta, el sistema estará controlado por el transporte intrapartícula (limitado por difusión interna). Pero, si la reacción dentro del poro es lenta, el sistema estará controlado por la cinética de reacción.

Intentar dar una descripción exacta de los procesos descritos anteriormente no sólo podría conducir a dificultades e incertidumbres en su representación matemática, que generalmente contiene un gran número de ecuaciones [37] sino también a problemas específicos como gran número de términos de origen (e.g. velocidades de reacción). Y cuanto más detallado sea el modelo matemático, más parámetros requerirá, los cuales difícilmente pueden ser investigados de forma individual e independiente y solamente pueden medirse parámetros efectivos. Por lo anterior, es necesario contar con modelos que describan de manera más realista las interacciones RT dentro de la partícula catalítica porosa de manera más abordable y eficiente.

2.2. Interacciones RT en pastillas catalíticas porosas.

Las pastillas catalíticas porosas tienen el objetivo de proporcionar una gran área catalíticamente activa, generalmente está en el interior de la partícula. También tiene la función de modificar la velocidad de reacción. Por lo tanto, la velocidad de una reacción

catalítica estará influenciada no solo por la naturaleza química de la reacción, sino también por los fenómenos físicos de transporte de masa y calor, los cuales podrían ser modificados por factores texturales del poro catalítico. La figura 2.2 ilustra las etapas generales que se llevan a cabo en los poros del catalizador.

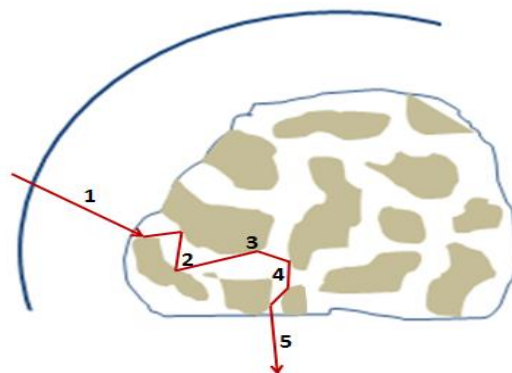


Figura 2.2. Porción de una pastilla catalítica porosa. 1) Espesor de la capa de fluido que rodea la partícula catalítica (transporte externo), 2) Difusión del reactante desde la superficie de la partícula catalítica al centro activo, 3) Adsorción, transformación química, desorción de productos, 4) Difusión de los productos hacia la superficie de la partícula catalítica, 5) Difusión de productos desde la superficie de la partícula catalítica hacia el seno del fluido (transporte externo)

Podemos observar que la trayectoria de la partícula reactiva se ve interrumpida y modificada por las imperfecciones de los poros. El poro presenta diversas escalas espaciales (carencia de una sola longitud característica) y como consecuencia perdida de la noción de tiempos característicos.

Algunos aspectos principales de los que depende la tasa de conversión dentro del catalizador poroso, incluyen la distribución del tamaño de los poros, forma del gránulo, velocidad de difusión de los componentes de reacción y aparición de anisotropía [38].

2.3. Factor de efectividad.

Los modelos matemáticos que intentan dar una descripción de la fenomenología dentro de los poros del catalizador, contienen ecuaciones que van desde ecuaciones algebraicas hasta ecuaciones diferenciales parciales multidimensionales. Esto toma sentido cuando se intenta

dar una interpretación de forma iterativa para todas las partículas catalíticas que conforman el lecho. Por lo tanto la atención está en el tratamiento numérico de las ecuaciones del modelo. Para hacer el problema más abordable, Thiele [4] fue uno de los primeros en utilizar el concepto de un factor de efectividad (FE). Definió el FE como:

$$\eta = \frac{\text{lo que reacciona en toda la partícula}}{\text{lo que reacciona en la superficie externa de la partícula catalítica}} \quad (2.1)$$

De la ecuación 2.1 se deduce que la velocidad de reacción se calcula a una concentración correspondiente a la de la superficie externa de la partícula catalítica y toda la resistencia al transporte difusivo intrapartícula se calcula a través del factor de efectividad η , es decir:

$$\text{reacciona global} = \eta \cdot \text{lo que reacciona en la superficie} \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 se puede expresar también como:

$$\eta = \frac{\int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{r=0}^{r=R} R(C) dr d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{r=0}^{r=R} R(C) dr d\theta |_{r=R} |_{\theta=\pi}} \quad (2.3)$$

Para el cálculo del FE, normalmente se resuelven las ecuaciones de conservación para la difusión y reacción que tienen lugar en un poro del catalizador. Inicialmente se calcula una velocidad media para la partícula catalítica que sea función de la concentración en la superficie externa. Luego se podrá expresar la velocidad en función de la concentración en el seno del fluido. Por último se puede obtener la velocidad media de reacción en toda la partícula catalítica. Así, el FE proporciona información del espacio efectivo donde se lleva a cabo la reacción en la partícula catalítica, reduce la dimensionalidad del modelo y mejora la eficiencia computacional en las simulaciones.

Para ilustrar lo anterior se modelará un poro rectangular de longitud característica en condiciones isotérmicas, ilustrado en la Figura 2.3.

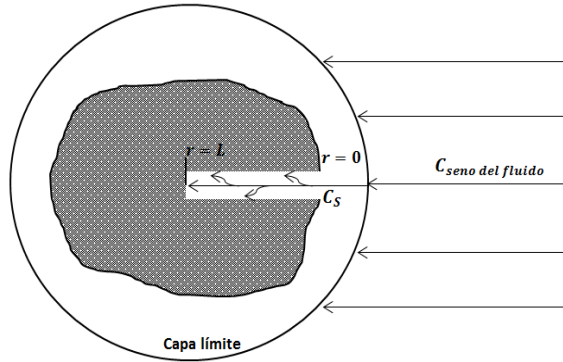


Figura 2.3 Pastilla catalítica

Estableciendo el balance de materia,

$$\text{Entrada} + \text{Generación} - \text{Salida} - \text{Consumo} = \text{Acumulación} \quad (2.4)$$

Y en forma abreviada para procesos reactivos en estado dinámico, se tiene:

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} \pm \frac{\text{Generación}}{\text{Consumo}} \quad (2.5)$$

Aplicando lo anterior a una reacción de primer orden $R(C) = kC$ obtenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - kC \quad (2.6)$$

Haciendo uso de la primera ley de Fick: $J = -D \cdot \nabla C$ resulta,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC \quad (2.7)$$

Donde C es la concentración del reactivo, D es la constante de difusión y k la constante de velocidad de reacción. Por simplicidad llamaremos a la ecuación 2.7 como Ecuación de Reacción Difusión (ERD). La solución de la ERD requiere de condiciones de frontera (CF) y condición inicial (CI); para un poro rectangular como el de la figura 2.3 se consideran las siguientes,

$$\text{CF: } C = C_s \text{ en } z = 0 \text{ y } \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ en } x = L \text{ (condición de simetría)}$$

$$\text{CI: } C(x, 0) = 0$$

De acuerdo a la metodología de Thiele, se introducen parámetros adimensionales en la ecuación 2.7 tales como $\bar{C} = \frac{C}{C_s}$, $\bar{t} = \frac{tD}{L^2}$ y $\bar{z} = \frac{z}{L}$, que son la concentración, tiempo y longitud adimensionales respectivamente. Así se obtiene,

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} - \frac{kL^2}{D} \bar{C} \quad (2.8)$$

Donde $\frac{kL^2}{D} = \phi^2$ es el denominado módulo de Thiele y surge de manera natural al expresar la ecuación 2.7 en forma adimensional y expresa la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de difusión.

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} - \phi^2 \bar{C} \quad (2.9)$$

La ecuación 2.7 se puede extender a geometrías cilíndrica y esférica agregándole un factor geométrico,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{z^L} \frac{\partial}{\partial z} \left[z^L \frac{\partial C}{\partial z} \right] - kC \quad (2.10)$$

Así cuando $L = 0$ corresponde a la geometría rectangular, cuando $L = 1$ se trata de la geometría cilíndrica y $L = 2$ será la esférica. Se puede encontrar una extensa investigación de soluciones analíticas y métodos para la aproximación del factor de efectividad tanto en estado estacionario como dinámico [8-15]. El modelado dinámico de reactores de lecho empacado ha atraído considerable atención. El interés en el modelado dinámico puede explicarse por la necesidad de estudiar importantes problemas prácticos tales como, reactor de funcionamiento dinámico, puesta en marcha y parada del reactor y estabilidad del proceso, es decir, respuesta del reactor a perturbaciones en condiciones de funcionamiento.

Para el caso más sencillo, es decir, una reacción isotérmica de primer orden tenemos, se cuenta con las siguientes soluciones analíticas:

$$L = 0 \text{ (geometría rectangular)} \quad \eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (2.11)$$

$$L = 1 \text{ (geometría cilíndrica)} \quad \eta = \frac{I_1(2\Phi)}{\Phi I_0(2\Phi)} \quad (2.12)$$

$$L = 2 \text{ (geometría esférica)} \quad \eta = \frac{3\Phi \coth(3\Phi) - 1}{2\Phi^2} \quad (2.13)$$

Donde en la ecuación 2.12, I_0 y I_1 son las funciones de Bessel modificadas de primer tipo de orden cero y uno, respectivamente. Se puede ver que el FE solo depende del módulo de Thiele.

2.4. Una revisión al modelo clásico de difusión.

Habitualmente, el abordaje al análisis de reactores de lecho empacado parte de establecer los balances de materia y energía, los cuales se complementan con las leyes constitutivas de Fick o Fourier. Por su parte, las leyes constitutivas se cumplen en medios homogéneos e isotrópicos. Sin embargo, las partículas catalíticas porosas, “per se” son heterogéneas y contienen diversas escalas espaciales. Esto hace que se pierda la noción de longitud característica y con ello tiempos característicos. Para resaltar este efecto, se toma la ley constitutiva de Fick y se realiza un estudio intuitivo de su significado físico. En primer lugar la noción de difusión es considerar que dicho proceso tiende a homogeneizar las diferencias de concentración sin crear ni destruir la masa y puede ser fácilmente expresada con la siguiente formulación matemática,

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 es la conocida primera ley de Fick y establece que un gradiente de concentración ∇C causa un flujo J que tiene como objetivo compensar este gradiente. La relación entre ∇C y J se describe por el coeficiente de difusión D . Solo cuando J y ∇C son paralelos se llama isotrópico. Por isotrópico se quiere significar invariante a cualquier rotación de coordenadas. Claramente podemos ver que al existir heterogeneidades no se cumplirá dicha propiedad. Para que un medio poroso sea isotrópico y homogéneo, se requiere que la geometría, es decir, la posición de la interfaz fluido-sólido, sea idéntica para

todos los observadores independientemente de su ubicación (homogeneidad) u orientación (isotropía).

Otra situación poco realista es que el flujo se ajusta instantáneamente al gradiente de la propiedad transportada por medio de una propagación infinitamente rápida de perturbaciones locales, en otras palabras, cualquier perturbación realizada en un punto concreto se propaga instantáneamente al resto del espacio. Esta característica se heredará a la ecuación de difusión o segunda ley de Fick,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

La afirmación anterior se puede probar por medio de la solución fundamental de la ecuación 2.15. Para ello se imponen la CI y CF siguientes [39].

$$CI: \quad C(z, 0) = C_0 \delta(z - z_0)$$

$$CF: \quad C = 0 \quad \text{en} \quad z = L \quad \text{y} \quad C = 0 \quad \text{en} \quad z = 0$$

Donde δ es la función delta de Dirac, que se interpreta que al tiempo cero toda la materia está contenida en un punto de origen. Así, para el caso unidimensional resulta,

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} \exp \frac{(z-z_0)^2}{4\mathcal{D}t} \quad (2.16)$$

A partir de la función de distribución de la ecuación 2.16, podemos calcular propiedades promedio relacionadas con la difusión de las moléculas consideradas, tales como la posición promedio de las moléculas que se difunden, o la distancia promedio recorrida la cual aumenta linealmente con el tiempo $\langle x^2(t) \rangle = \mathcal{D}t$, donde \mathcal{D} es la constante de difusión y es la velocidad a la que se propaga la propiedad transportada. De esta simple relación se intuye que para tiempos muy cortos, existirá una cantidad de partículas (por muy pequeña que sea) difundidas a una gran distancia del origen. A este fenómeno, como ya se señaló, se le llama velocidad de difusión instantánea.

De lo dicho anteriormente, resulta necesario corregir los defectos de los modelos tradicionales, heredados por las leyes constitutivas, he incluir la no homogeneidad y

anisotropía propias de las pastillas analíticas porosas, con el fin de dar una descripción más próxima a la realidad del fenómeno.

2.5. Modificaciones al modelo de difusión clásica.

Cattaneo [16] propuso modificar la ley constitutiva de Fick para corregir el problema de la velocidad de transferencia instantánea, introduciendo ad-hoc un tiempo de relajación característico τ ,

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -D \cdot \nabla C \quad (2.17)$$

Considerando solamente la coordenada z , tenemos:

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.18)$$

De la ecuación 2.18 se observa que ahora la variación del flujo con respecto al tiempo, se lleva a cabo según la constante de tiempo característica τ que se tome en cuenta. Combinando 2.18 con el balance de materia 2.6 se obtiene,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + k\tau \frac{\partial c}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - kc \quad (2.19)$$

Conocida comunmente como ecuación de Cattaneo o ecuación de difusión modificada, donde τ es un número real positivo pequeño constante, el cual depende de las propiedades fisicoquímicas del medio donde se lleva a cabo el proceso de transporte.

Introduciendo los parámetros adimensionales $\bar{C} = \frac{C}{C_s}$, $\bar{t} = \frac{tD}{L^2}$, $\bar{z} = \frac{z}{L}$ y $\bar{\tau} = \frac{\tau D}{L^2}$ se obtiene la versión adimencional de la ecuación 2.19:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{\tau} \Phi \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{\tau} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{t}^2} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} - \Phi \bar{C} \quad (2.20)$$

Lo esencial de la ecuación 2.20 es su carácter hiperbólico, por lo que conserva muchas de sus propiedades, principalmente que es del tipo onda amortiguada con velocidad de propagación

finita $v = \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\tau}}$, [39]. Notar que cuando $\tau \rightarrow 0$, se recupera la segunda ley de Fick con v infinita.

El tiempo característico constante τ de la ecuación de Cattaneo se ha discutido en [41], donde se proporciona un significado físico en la ecuación de Cattaneo y Vernotte para materiales con una estructura interna no homogénea y proponiendo una determinación experimental de la constante τ .

Las aplicaciones de la ecuación de Cattaneo incluyen, por supuesto, tanto los casos de calor como del transporte de partículas, además en termodinámica irreversible extendida [42], en la transferencia de calor por convección [43-44], en modelos cosmológicos [45] en las ondas de choque en conductores de calor rígidos [46], o en la teoría de la difusión en los sólidos cristalinos [47]. Su amplio espectro de aplicación se debe a que es una generalización de la ecuación de difusión.

Hasta aquí se ha dado un breve contexto de los modelos clásicos empleados para describir los procesos difusivos, a saber, la ley de Fick y la ley de Cattaneo. Ambos siguen estadísticas gaussianas, sin embargo, se sabe que, en varias situaciones de interés físico, los procesos difusivos se comportan de manera anómala. Esta anomalía se manifiesta en un desplazamiento cuadrático medio no lineal en el tiempo. Por tal motivo, surge el interés de extender la ecuación de Cattaneo a procesos de transporte anómalo,

2.6. Difusión anómala.

Primeramente, los procesos difusivos denominados como difusión normal, se caracterizan por seguir un desplazamiento cuadrático medio lineal en el tiempo, es decir,

$$\langle z^2(t) \rangle = \mathcal{D}t \quad (2.21)$$

Cuando no se sigue este comportamiento, se dice que el proceso de transporte se comporta de forma anómala. Esta anomalía se manifiesta de la forma,

$$\langle z^2(t) \rangle = \mathcal{D}_\gamma t^\gamma \quad \gamma \neq 1 \quad (2.22)$$

Donde \mathcal{D}_γ es el coeficiente de difusión anómala. De la ecuación 2.22 se observa que el desplazamiento cuadrático medio no crece linealmente en el tiempo. El exponente γ , es llamado exponente de difusión anómala y de acuerdo a su valor pueden describirse los siguientes casos: sub-difusión con ($0 < \gamma < 1$), cuando las partículas se propagan con un tiempo arbitrario más lento que la difusión normal; súper-difusión, donde las partículas se propagan más rápido que la difusión normal ($1 < \gamma < 2$), y $\gamma = 3$ para el flujo turbulento.

La difusión anómala se puede presentar en entornos que no son localmente homogéneos, es decir, exhiben cambio de escalas espaciales en distancias cortas. Un ejemplo de este tipo de medios corresponde a las pastillas catalíticas porosas. El fenómeno de transporte en medios porosos es un área bastante importante de investigación en procesos anómalos en las áreas de la ciencia e ingeniería. El análisis de la difusión en estos medios a través de las leyes de Fick y de Cattaneo, por las razones ya expuestas, no modelan adecuadamente el carácter anómalo del transporte [48].

En las últimas tres décadas, el cálculo fraccionario ha resultado ser una herramienta adecuada para modelar el transporte anómalo. Esto debido a que se basa en operadores de orden arbitrario con propiedades de no localidad y memoria.

2.7. Cálculo fraccionario. Sigo buscando.

El cálculo fraccionario permite considerar la integración y la derivación de cualquier orden. A diferencia del caso entero en el que los operadores diferenciales e integrales son puntuales o locales, todos los operadores de orden fraccionario, tienen la propiedad de no localidad y de memoria (efectos no locales en el tiempo). La no localidad se refiere a las interacciones de largo alcance (varias escalas espaciales). Los fenómenos con memoria se refieren a aquellos en los que lo que ocurre en un punto del espacio o en un instante de tiempo depende de un intervalo (espacial o temporal) que contiene al punto o al instante. Esta propiedad se manifiesta en el núcleo de la integral presente en ellos, el cual registra la información de todos los valores que tome la función dada a lo largo del intervalo de integración.

Usando las propiedades anteriores, se derivaron ecuaciones de difusión fraccional primero en el contexto de un modelo de caminata aleatoria de tiempo continuo [49,50], desde

entonces se ha estudiado ampliamente. En la actualidad se pueden encontrar versiones de la ecuación de difusión fraccional más generales que incluyen el comportamiento dependiente del espacio, del tiempo, del tipo de reacción, con advección, con dispersión y en menor medida el forzamiento combinado del espacio y el tiempo [51,54]. Estas generalizaciones se deben a que el Cálculo Fraccionario genera parámetros de orden intermedio (orden de integración y diferenciación arbitrarias) permitiendo una mejor modelización en las diversas áreas en que se ha aplicado.

Los operadores no locales más empleados son los de Riemann-Liouville, de Caputo y de Grünwald-Létnikov.

Para el caso de la Integral de Riemann-Liouville, la noción de integral fraccionaria de orden α , es una consecuencia natural de la fórmula atribuida a Cauchy, que reduce el cálculo de la primitiva correspondiente a la integración de multiplicidad n de una función $f(t)$ a una integración simple de tipo convolución. La fórmula de Cauchy puede expresarse como,

$${}^{RL}_0 D_t^\alpha f(t) := \frac{1}{(n-1)!} \int_a^t (t-\tau)^{n-1} f(\tau) d\tau; \quad t > 0, n \in \mathbb{N} \quad (2.23)$$

De este resultado se puede extender el valor enteros positivos (n) del índice a valores reales positivos utilizando la función Gamma. Teniendo en cuenta que $(n-1)! = \Gamma(n)$, e introduciendo el número real positivo α , se define la integral fraccionaria de orden $\alpha \in \mathbb{R}^+$ como,

$$J^\alpha f(t) := \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau; \quad t > 0, \alpha \in \mathbb{R}^+$$

En la definición anterior se especifica un límite inferior (terminal inferior) de integración a , el cual se supone fijo. Esta consideración, hace identificable el tipo de operador usado, así cuando toma valores hasta $-\infty$ se llamará de Liouville, en caso contrario se llamará de Weyl. Además se define $J^{(0)} := I$, donde I es el operador identidad. A partir de este operador se define la derivada de orden α , como su inversa. Por lo tanto la derivada de orden $\alpha > 0$ en el sentido de Riemann-Liouville se define como $D^\alpha f(t) := \frac{d^m}{dt^m} J^{m-\alpha} f(t)$, donde m es un

número entero tal que $m - 1 < \alpha \leq m$ y $\frac{d^m}{dt^m}$ representa el operador de derivación clásico de orden m . Así:

$$D^\alpha f(t) := \begin{cases} \frac{\partial^m}{dt^m} \left[\frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha+1-m}} d\tau \right] & m-1 < \alpha < m \\ \frac{d^m}{dt^m} f(t) & \alpha = m \end{cases}$$

La derivada fraccionaria de Riemann-Liouville, queda definida por medio de una integral que depende de los valores que la función tome a lo largo de un intervalo, almacenando parcial o totalmente la historia temporal o el comportamiento espacial de la función, promediadas de una cierta forma.

Con respecto a la derivada fraccionaria de Caputo, en contraste con el de Riemann-Liouville, emplea como condiciones iniciales derivadas de orden entero, es decir, valores iniciales que son físicamente interpretables a la manera tradicional.

$${}_a^c D_t^\alpha f(t) := \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_a^t \frac{f^m(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha+1-m}} d\tau, & m-1 < \alpha < m \\ \frac{d^m}{dt^m} f(t) & \alpha = m \end{cases}$$

Esta definición para la derivada fraccionaria incorpora los valores iniciales de la función y sus derivadas de orden entero menor, es decir, condiciones iniciales que son físicamente interpretables de la manera tradicional.

El caso de la integral y la derivada fraccionaria de Grünwald-Létnikov pueden definirse ambas con el mismo operador, denotado por ${}_a^{GL} D_t^\alpha$, teniendo en cuenta que para la integral se tiene $\alpha < 0$ y para la derivada será $\alpha > 0$. La definición se basa en la generalización de la conocida fórmula de las diferencias de orden $m \in N^+$, para el caso de $\alpha \in R^+$, y supone el uso de las diferencias regresivas, es decir:

$$\begin{aligned}
{}^G D_t^\alpha f(t)|_{t=kh} &= \lim_{h \rightarrow 0} h^{-\alpha} (f(kh) - f(kh-h))^\alpha \\
&= \lim_{h \rightarrow 0} h^{-\alpha} \sum_{j=0}^k (-1)^j \binom{\alpha}{j} f(kh-jh)
\end{aligned}$$

Esto permite aproximar la derivada de Riemann-Liouville mediante una aproximación de la derivada de Grünwald-Létnikov [55].

Para funciones que tienen $m+1$ derivadas continuas en un intervalo $[a, T]$ y $f^{(n)}$ es integrable en $[a, T]$, entonces la derivada de Riemann-Liouville de orden α ($0 < \alpha < n$), existe y coincide con la derivada de Grünwald-Létnikov. Si $0 \leq m-1 \leq \alpha < m < n$, entonces para $a < t < T$ tenemos:

$${}^R D_t^\alpha f(t) = {}^G D_t^\alpha f(t) = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{f^{(k)}(a)(t-a)^{k-\alpha}}{\Gamma(-\alpha+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_a^t (t-s)^{m-1-\alpha} f^{(m)}(s) ds \quad (2.24)$$

Después de integrar por partes m veces esta ecuación se puede reescribirse como,

$$\frac{d^m}{dt^m} \left[\frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_a^t (t-s)^{m-1-\alpha} f(s) ds \right] = D^\alpha f(t) \quad (2.25)$$

Esta última expresión corresponde a la derivada de orden fraccionario de Riemann-Liouville, por lo que la equivalencia queda demostrada.

A partir de la equivalencia antes mencionada podemos usar una aproximación obtenida de la definición de Grünwald-Létnikov para evaluar cualquiera de las derivadas de orden fraccionario mencionadas.

La ventaja de utilizar sistemas de orden fraccionario respecto a los sistemas de orden entero es que los primeros tienen memoria infinita, mientras que los otros tienen una memoria finita. Esta es la principal ventaja del uso del cálculo fraccionario en comparación con los modelos clásicos de orden entero en los que tales efectos son, de hecho, despreciados. Por lo dicho anteriormente, el cálculo fraccional se presenta como una herramienta poderosa para la modelización de interacciones RT en partículas catalíticas porosas, a través de la generalización de la ecuación de difusión de Cattaneo.

CAPÍTULO 3

Metodología.

Para dar una descripción mas realista de un sistema, se debe especificar cómo varían las propiedades del mismo, no sólo con el tiempo sino tambien con el espacio. En general, cualquier variable del sistema es una función del tiempo y del espacio, además de los demás parámetros del sistema (constantes cinéticas, presión, temperatura, etc.). Para obtener generalizaciones de procesos difusivos anómalos en partículas catalíticas porosas en el contexto del cálculo fraccionario, se deben reemplazar los operadores espacio-tiempo de orden entero por los correspondientes de orden fraccional. En este sentido, las ecuaciones fraccionarias se pueden ver como interpolación entre ecuaciones.

Procediendo de esta manera, se pueden desarrollar generalizaciones a partir de la ecuación de reacción-difusión de Fick (ERDF) y de la ecuación de reacción-difusión de Cattaneo (ERDC). A continuación se muestra su derivación.

3.1. Generalizaciones de la ERDF.

Para la derivación de las ecuaciones reacción-difusión se considera el balance de materia en una partícula catalítica de geometría rectangular unidimensional donde se lleva a cabo una reacción isotérmica de primera orden, mostrada en el apartado 2.3, ecuación 2.6,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - kC \quad (2.6)$$

3.1.1. ERDF espacio fraccional (ERDFEF).

Esta generalización se logra haciendo uso de la ley de Fick modificada en el espacio, es decir, la variación de la concentración en el espacio se sustituye por su contraparte fraccional,

$$J = -\mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 se nombrará ley de Fick espacio fraccional. Con esta modificación se implica de forma natural la no localidad espacial, capturando la información de los efectos de isotropía.

Combinando la ecuación 3.1.2.1 con la ecuación de conservación de masa (2.6),

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-\mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \right) - kC$$

Así se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 se nombrará como ecuación reacción-difusión de Fick espacio fraccional (ERDFEF) siendo un ajuste isotrópico. Cuando $\alpha = 1$ se recupera la ERDF.

La forma adimensional de la ecuación 3.2 es:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^{1+\alpha} \bar{C}}{\partial \bar{z}^{1+\alpha}} - \Phi^2 \bar{C} \quad (3.3)$$

3.1.2. ERDF tiempo fraccional (ERDFTF).

En este caso, se puede sustituir directamente el operador de orden entero de la ecuación de conservación (2.6) por su contraparte de orden fraccional,

$$\frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = -\frac{\partial J}{\partial z} - kC \quad (3.4)$$

Combinando 3.4 con la primera ley de Fick, se obtiene,

$$\frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 se nombrará ERDF tiempo fraccional (ERDFTF) la cual captura los efectos de memoria. Cuando $\beta = 1$ se recupera la ERDF.

La forma adimensional de la ecuación 3.5 es:

$$\frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.6)$$

3.1.3. ERDF espacio-tiempo fraccional (ERDFETF).

Por último se obtiene un modelo espacio-tiempo fraccional a partir de los modelos anteriores,

$$\frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \quad (3.7)$$

Cuando $\beta = 1$ y $\alpha = 1$ se recupera la ERDF.

Como se puede observar, la aplicación del Cálculo Fraccionario genera parámetros de orden intermedio (orden de integración y diferenciación arbitrarias) permitiendo una mejor modelización. En este sentido, la ERDF se convierte en un caso particular que surge como interpolación entre ecuaciones más generales.

3.2. Generalizaciones de la ERDC.

En este caso se parte de la corrección de la velocidad de difusión instantánea a través de la ley de Cattaneo:

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.17)$$

De la cual se intercambian los operadores espacio y tiempo por sus correspondientes de orden arbitrario, para obtener,

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -\mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \quad \text{Ley de Cattaneo espacio fraccional} \quad (3.8)$$

$$J + \tau^\beta \frac{\partial^\beta J}{\partial t^\beta} = -\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Ley de Cattaneo tiempo fraccional} \quad (3.9)$$

$$J + \tau^\beta \frac{\partial^\beta J}{\partial t^\beta} = -\mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \quad \text{Ley de Cattaneo espacio – tiempo fraccional} \quad (3.10)$$

Las tres ecuaciones anteriores se combinan con la ecuación de conservación 2.6 para obtener los correspondientes modelos generalizados.

3.2.1. ERDC espacio fraccional (ERDCEF).

Para este modelo se toma la ecuación 3.8 de donde se despeja el flujo de masa J aplicando la transformada de Laplace,

$$\begin{aligned} J + \tau \mathcal{L} \left[\frac{\partial}{\partial t} J \right] &= \mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha}, \\ J + \tau J(s) &= \mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha}, \\ J(1 + \tau(s)) &= \mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha}, \\ J &= -\frac{\mathcal{D}}{(1 + \tau(s))} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \end{aligned} \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 se combina con la ecuación de conservación 2.6 para obtener,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{\mathcal{D}}{(1 + \tau(s))} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \right) - kC, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\mathcal{D}}{(1 + \tau(s))} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \end{aligned} \quad (3.12)$$

Después de manipulación algebraica, la ecuación 3.12 toma la forma,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau(s) \frac{\partial C}{\partial t} + \tau(s)kC = \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \quad (3.13)$$

Por último, mediante la aplicación de la transformada inversa a la ecuación 3.13,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau \mathcal{L}^{-1}(s) \frac{\partial C}{\partial t} + \tau \mathcal{L}^{-1}(s)kC = \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC$$

se obtiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + k\tau \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3.14)$$

La ecuación 3.14 se nombrará ERDC espacio fraccional (ERDCEF). Cuando $\alpha = 1$ se recupera la ecuación de Cattaneo de orden entero. Cuando $\tau = 0$ se recupera la ERD Fick.

La forma adimensional de la ecuación 3.14 es:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \tau \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{t}^2} + \bar{\tau} \Phi^2 \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^{1+\alpha} \bar{C}}{\partial \bar{z}^{1+\alpha}} - \Phi^2 \bar{C} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3.15)$$

3.2.2. ERDC tiempo fraccional (ERDCTF).

Para desarrollar este modelo, se requiere primeramente despejar el flujo de masa J de la ecuación 3.9, para ello se aplica la transformada de Laplace fraccional, sobre el operador

$\frac{\partial^\beta}{\partial t^\beta} J = {}_0D_t^\beta J(t)$, es decir,

$$\begin{aligned} J + \tau^\beta \mathcal{L} \left[{}_0D_t^\beta J(t) \right] &= -\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial z} \\ J + \tau^\beta \mathcal{L} [s^\beta J(s)] &= -\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned}$$

Despejando J ,

$$J = -\frac{D}{1 + \tau^\beta s^\beta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.16)$$

Sustituyendo la ecuación 3.16 en la ecuación de conservación 2.6 se obtiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta s^\beta \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta s^\beta kC = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC \quad (3.17)$$

Aplicando la transformada inversa de Laplace fraccional a la ecuación 3.17,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \mathcal{L}^{-1}[s^\beta] \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \mathcal{L}^{-1}[s^\beta] kC = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta {}_0D_t^\beta \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta {}_0D_t^\beta kC = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC$$

Donde ${}_0D_t^\beta = \frac{\partial^\beta}{\partial z^\beta}$, por lo que se obtiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \frac{\partial^{\beta+1} C}{\partial t^{\beta+1}} + \tau^\beta k \frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - kC \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.18)$$

La ecuación 3.18 se nombrará ERDC tiempo fraccional (ERDCTF). Cuando $\beta = 1$ se recupera la ecuación de Cattaneo de orden entero. Cuando $\tau = 0$ se recupera la ERDF.

La forma adimensional de la ecuación 3.18 es:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{\tau}^\beta \frac{\partial^{\beta+1} \bar{C}}{\partial \bar{t}^{\beta+1}} + \bar{\tau}^\beta \Phi^2 \frac{\partial^\beta \bar{C}}{\partial \bar{t}^\beta} = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{z}^2} - \Phi^2 \bar{C} \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.19)$$

Donde, $\bar{\tau}^\beta$ es el tiempo de relajación anómalo y β es el exponente de difusión anómala, que en este trabajo modela un proceso subdifusivo y toma valores en $0 < \beta < 1$.

3.2.3. ERDC espacio-tiempo fraccional (ERDCETF).

Para este modelo se toma la ecuación 3.10,

$$J + \tau^\beta \frac{\partial^\beta J}{\partial t^\beta} = -\mathcal{D} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \quad \begin{cases} 0 < \beta < 1 \\ 0 < \alpha < 1 \end{cases}$$

De donde se despeja el flujo de masa J por medio de la transformada de Laplace, descrito en el apartado anterior, para obtener,

$$J = -\frac{D}{1 + \tau^\beta s^\beta} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \quad (3.20)$$

Sustituyendo la ecuación 3.20 en la ecuación de conservación 2.6,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{D}{1 + \tau^\beta s^\beta} \frac{\partial^\alpha C}{\partial z^\alpha} \right) - kC \quad (3.21)$$

y después de manipulaciones algebraicas se obtiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta s^\beta \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta s^\beta kC = \mathcal{D} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC$$

Aplicando la transformada inversa de Laplace fraccional,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \mathcal{L}^{-1}[s^\beta] \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \mathcal{L}^{-1}[s^\beta] kC &= \mathcal{D} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta {}_0D_t^\beta \frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta {}_0D_t^\beta kC &= \mathcal{D} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \end{aligned} \quad (3.22)$$

Donde ${}_0D_t^\beta = \frac{\partial^\beta}{\partial z^\beta}$, por lo que se obtiene,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \tau^\beta \frac{\partial^{\beta+1} C}{\partial t^{\beta+1}} + \tau^\beta k \frac{\partial^\beta C}{\partial t^\beta} = \mathcal{D} \frac{\partial^{1+\alpha} C}{\partial z^{1+\alpha}} - kC \quad \begin{cases} 0 < \beta < 1 \\ 0 < \alpha < 1 \end{cases} \quad (3.23)$$

La ecuación 3.22 se nombrará ERDC espacio-tiempo fraccional (ERDCETF). Cuando $\beta = \alpha = 1$ se recupera la ecuación de Cattaneo de orden entero. Cuando $\tau = 0$ se recupera la ERD Fick.

La forma adimensional de la ecuación 3.22 es:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} + \bar{\tau}^\beta \frac{\partial^{\beta+1} \bar{C}}{\partial \bar{t}^{\beta+1}} + \bar{\tau}^\beta \Phi^2 \frac{\partial^\beta \bar{C}}{\partial \bar{t}^\beta} = \frac{\partial^{1+\alpha} \bar{C}}{\partial \bar{z}^{1+\alpha}} - \Phi^2 \bar{C} \quad \begin{cases} 0 < \beta < 1 \\ 0 < \alpha < 1 \end{cases} \quad (3.24)$$

Las formas generalizadas de la ecuación de Cattaneo han sido aplicadas en diversas áreas de la ciencia y tecnología, algunas de ellas son en transporte en electrolitos y en materiales termoplásticos [56,57].

Como se observa, los operadores no locales permiten el análisis de los efectos de memoria en el tiempo y los de isotropía. Pero adicionalmente, el orden fraccional de los operadores, permite un análisis más completo del sistema en estudio pues sirven como interpolación entre ecuaciones. Es decir, que bajo ciertos valores que vayan tomando el orden del operador, se puede pasar de una ecuación de carácter parabólico (ecuación reacción-difusión de Fick) a una de carácter hiperbólico (ecuación reacción-difusión de Cattaneo). Esta interpolación permite analizar con varios grados de detalle las interacciones reacción-transporte intrapartícula, dependiendo de la variable que se desee analizar.

3.3. El esquema numérico.

Existen varios métodos reportados en la bibliografía usados para la solución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales fraccionales, los cuales han sido estudiados tanto para el tiempo fraccional como para el espacio fraccional. Un enfoque estándar consiste en aplicar los métodos de discretización de operadores de orden entero es decir, método de diferencias finitas [58,59], elementos finitos [60] o volumen finito, sobre las definiciones de los operadores fraccionales, y luego usar una formulación semi-implícito de Euler para la evolución temporal de la solución. Esto requiere la solución de un sistema lineal de ecuaciones en cada paso de tiempo.

Cada uno de los esquemas tendrá sus ventajas y desventajas. Por ejemplo el método de elemento finito, tiene la capacidad de modelar geometrías complejas y de mejorar las aproximaciones usando refinamiento local adaptativo. Sin embargo, la naturaleza no local del operador fraccional dificulta una aplicación directa del método pues conduciría a matrices grandes y densas. Incluso la construcción de tales matrices presenta dificultades, especialmente en eficiencia. Sin embargo, en este trabajo se implementa un esquema de

diferencias finitas implícitas, debido principalmente a que es intuitivo para entender y fácil de aprender para el investigador inexperto.

3.3.1. Esquema de diferencias finitas fraccionarias.

Para la solución de los modelos fraccionales de RD y RDC se utilizan los esquemas propuestos por [61]. Por simplicidad, se usa la variable x que puede representar la variable temporal (t) o espacial (z) de los operadores espacio- temporales. Además, se sustituye el exponente $1 + \alpha = \gamma$, tal que $0 < \alpha < 1$ y se cumpla que $1 < \gamma < 2$.

Normalmente para la formulación del problema se parte de la definición de Riemann-Louville para la derivada fraccional, tal que

$$\frac{\partial^\gamma C}{\partial x^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(n - \gamma)} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \int_0^x \frac{f^n(\tau)}{(x - \tau)^{\gamma-n+1}} d(\tau) \quad (3.25)$$

Donde n es el orden de la derivada que toma el valor más cercano al entero mayor del intervalo. Considerando el caso particular en el que $1 < \gamma < 2$, el valor de n será $n = 2$. Por lo tanto, la ecuación 3.25 toma la forma

$$\frac{\partial^\gamma C}{\partial t^\gamma} = \frac{1}{\Gamma(2 - \gamma)} \int_0^x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \frac{1}{(x - \tau)^{\gamma-1}} d(\tau) \quad (3.26)$$

La integral de la ecuación 3.26 se puede escribir como una suma de integrales, es decir,

$$\int_0^x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \frac{1}{(x - \tau)^{\gamma-1}} d(\tau) = \sum_{k=0}^{j-1} \int_{kh}^{(k+1)h} \frac{1}{\tau^{\gamma-1}} d(\tau)$$

Donde $h = \Delta t$. Sacando la derivada de orden entero de la integral y resolviendo la integral, la forma discretizada será,

$$\sum_{k=0}^{j-1} \frac{c_{j-k+1} - 2c_{j-k} + c_{j-k-1}}{h^2} \int_{kh}^{(k+1)h} \frac{1}{\tau^{\gamma-1}} d(\tau)$$

Donde

$$\int_{kh}^{(k+1)h} \frac{1}{\tau^{\gamma-1}} d(\tau) = \frac{\tau^{2-\gamma}}{2-\gamma} \Big|_{kh}^{(k+1)h} = \frac{(k+1)^{2-\gamma} - k^{2-\gamma}}{2-\gamma}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.26 se obtiene

$$\frac{\partial^\gamma C}{\partial x^\gamma} = \frac{h^{-\gamma}}{\Gamma(3-\gamma)} \sum_{k=0}^{j-1} (c_{j-k+1} - 2c_{j-k} + c_{j-k-1}) [(k+1)^{2-\gamma} - k^{2-\gamma}] \quad (3.27)$$

Por definición los operadores fraccionales puede ser considerados como operadores de memoria debido a su propiedad acumulativa. Acorde a la definición de los operadores fraccionales de orden $0 < \alpha < 1$, con $n = 1$, es posible obtener la discretización de la derivada fraccional de la forma

$${}_0D_x^\alpha c(x) = h^{-\alpha} \sum_{k=0}^{j-1} \frac{(k+1)^{1-\alpha} - k^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} (c_{j-k+1} - c_{j-k}) \quad (3.28)$$

Esta aproximación es la base para la discretización de los modelos generalizados.

3.3.2. Ecuación RDF.

Considere como primer caso la discretización del modelo RD clásica en forma adimensional,

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} - \Phi^2 C(t, z) \quad (2.9)$$

Donde podemos asumir que $c(t, z) \geq 0$ sobre toda la región $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq t \leq t_f$. Por otra parte, definimos $t_i = ih_t$ como el tiempo de integración siendo $h_t = \Delta t$ con $0 \leq t_i \leq t_f$ y $h_t > 0$, para la generación de la malla espacial considere a $h = (1 - 0)/N$ por lo que $z_j = jh$ para $j = 0, 1, \dots, N$. Si consideramos la discretización temporal mediante el método de Euler implícito la ecuación 2.9, obtenemos,

$$\frac{C(t_{i+1}, z)}{h_t} = \frac{\partial^2 C(t_{i+1}, z)}{\partial z^2} - \Phi^2 C(t_{i+1}, z) \quad (3.29)$$

Ahora bien, si consideramos la discretización de la derivada espacial mediante el esquema de diferencias finitas centradas de segundo orden, llegamos a,

$$\frac{C(t_{i+1}, z_j) - C(t_i, z_j)}{h_t} = \frac{C(t_{i+1}, z_{j+1}) - 2C(t_{i+1}, z_j) + C(t_{i+1}, z_{j-1}))}{h^2} - \dots \Phi^2 C(t_{i+1}, z_j) \quad (3.30)$$

Sea C_j^i la aproximación numérica de $C(t_i, z_j)$ y agrupando términos comunes tenemos que la ecuación 3.30 toma la forma,

$$-ac_{j+1}^{i+1} + bc_j^{i+1} - dc_{j-1}^{i+1} = c_j^i \quad (3.31)$$

Con

$$a = \frac{h_t}{h^2} \quad b = \left(1 + 2\frac{h_t}{h^2} + \Phi^2 h_t\right) \quad d = \frac{h_t}{h^2}$$

Por la forma de la ecuación 3.31 es posible resolverlo mediante operaciones matriciales de la forma,

$$C^{i+1} = A^{-1}B \quad (3.32)$$

Con A definido por los coeficientes a, b y d con forma tridiagonal, mientras que B está compuesta por las no homogeneidades de la ecuación 3.32.

3.3.3. Esquema numérico para Cattaneo fraccional.

$$\tau^\beta \frac{\partial^{\beta+1} c(t, z)}{\partial t^{\beta+1}} + \tau^\beta k \frac{\partial^\beta c(t, z)}{\partial t^\beta} + \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} = \frac{\partial^\gamma c(t, z)}{\partial z^\gamma} - \Phi^2 c(t, z) \quad (3.23)$$

Con el objetivo de mantener una notación homogénea en el desarrollo de los esquemas numéricos. Consideremos la notación utilizada para la obtención del esquema implícito para el modelo RD clásico,

$$\frac{\partial^{\beta+1}c(t_{i+1}, z_j)}{\partial t^{\beta+1}} = h_t^{-\beta-1} \sum_{i=1}^k g_i (c_j^{k-i+2} - 2c_j^{k-i+1} + c_j^{k-i}) \quad (3.33)$$

donde

$$g_i = \frac{(i+1)^{3-\beta} - i^{3-\beta}}{\Gamma(2-\beta)}$$

Para la derivada temporal de orden β se tiene

$$\frac{\partial^\beta c(t_{i+1}, z_j)}{\partial t^\beta} = h_t^{-\beta} \sum_{i=1}^k g_i (c_j^{k-i+2} - c_j^{k-i+1}) \quad (3.34)$$

Mientras que la derivada espacial de orden fraccional está descrita por,

$$\frac{\partial^{\alpha+1}c(t_{i+1}, z_j)}{\partial t^{\alpha+1}} = h^{-\alpha-1} \sum_{j=1}^m g_j (c_{m-j+2}^{i+1} - 2c_{m-j+1}^{i+1} + c_{m-j}^{i+1}) \quad (3.35)$$

con

$$g_j = \frac{(j+1)^{3-\alpha} - j^{3-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)}$$

Sustituyendo las definiciones anteriores en la ecuación 3.23 se obtiene,

$$\begin{aligned} & \tau^\beta h_t^{-\beta-1} \sum_{i=1}^k g_i (c_j^{k-i+2} - 2c_j^{k-i+1} + c_j^{k-i}) + \Phi^2 \tau^\beta h_t^{-\beta} \sum_{i=1}^k g_i (c_j^{k-i+2} - c_j^{k-i+1}) + \dots \\ & \frac{c_j^{i+1} - c_j^i}{h_t} = h^{-\alpha-1} \sum_{j=1}^m g_j (c_{m-j+2}^{i+1} - 2c_{m-j+1}^{i+1} + c_{m-j}^{i+1}) - \Phi^2 c_j^{i+1} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Realizando la agrupación de términos, podemos representar la ecuación 3.36 de la forma,

$$\begin{aligned} & (g_j d_1 + 1 + \Phi^2 h_t) c_j^{i+1} - d_3 \sum_{j=1}^m g_j (c_{m-j+2}^{i+1} - 2c_{m-j+1}^{i+1} + c_{m-j}^{i+1}) = \\ & (g_i d_2 + 1) c_j^i - g_i d_0 c_j^{i-1} - w \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde

$$d_0 = \frac{\tau^\beta}{h_t^\beta} \quad d_1 = \frac{\tau^\beta}{h_t^\beta} (1 + \Phi^2 h_t) \quad d_2 = \frac{\tau^\beta}{h_t^\beta} (2 + \Phi^2 h_t) \quad d_3 = \frac{h_t}{h}$$

$$w = \sum_{i=1}^k g_i (d_1 c_j^{k-i+2} - d_2 c_j^{k-i+1} + d_0 c_j^{k-i})$$

La ecuación 3.37, de acuerdo a su forma lineal, puede ser resuelta mediante metodologías de solución a sistemas de ecuaciones lineales de la forma matricial denotada por la ecuación 3.32, en la que la matriz A es una matriz triangular inferior.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este Capítulo se presentan y se discuten los resultados numéricos de los modelos generalizados reacción-difusión con derivadas espacial de orden α y temporal de orden β en un intervalo $(0 < \alpha, \beta < 1)$. Se utiliza el método de diferencias finitas fraccional implícito para poner en forma discreta los operadores, aplicando para mayor estabilidad, la fórmula de desplazamiento de Grünwald [62]. Dichos esquemas, fueron implementados en el programa de computadora comercial MATLAB® R2014a.

Los modelos fueron desarrollados en torno a una pastilla catalítica porosa con geometría rectangular, donde se lleva a cabo una reacción isotérmica de primer orden. El objetivo final es el de apreciar el efecto de la difusión anómala sobre el factor de efectividad. Para ello, primeramente se establece el comportamiento predicho por el modelo de Fick, el cual sirve de contraste. Posteriormente se examina el efecto del tiempo de relajación, a través de la ecuación de Cattaneo, y por último, se varía el valor del orden de las derivadas fraccionales, de forma individual y conjunta para la ecuación de Cattaneo Fraccional.

4.1. Modelo reacción-difusión de Fick (ERDF).

Al considerar un sistema altamente heterogéneo como la pastilla catalítica, se espera que el transporte de reactivo tenga un comportamiento irregular, por lo que el proceso reacción-transporte no podrá ser descrito adecuadamente mediante las leyes de difusión de Fick y de propagación del tipo Cattaneo. A los procesos que no siguen estas leyes se le denomina difusión anómala, la cual se puede distinguir en subdifusión y superdifusión. Se sabe que el carácter de los procesos de transporte (difusión normal o difusión anómala) influye fuertemente en la dinámica de las reacciones químicas [63]. Otros aspectos relevantes en los que depende la tasa de conversión dentro del catalizador se relacionan con el tamaño, forma

y presencia de anisotropía de la pastilla catalítica [64]. Lo anterior se verá reflejado en el FE, por lo que para determinar la magnitud de los efectos de la difusión anómala, se debe de establecer una referencia, en este caso será el FE descrito por la ecuación de Fick.

Los resultados presentados a continuación se obtienen de la solución de la ecuación 2.9, donde se varía el módulo de Thiele.

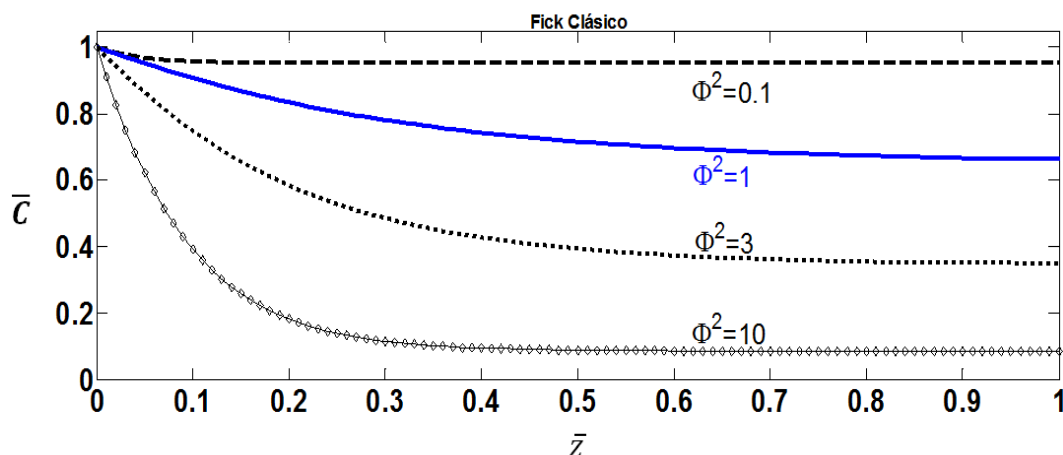


Figura 4.1. Perfil de concentraciones en el estado estacionario de una partícula catalítica para diferentes valores de Φ para la ERDF.

La Figura 4.1, muestra los perfiles de concentración del reactivo en función de la coordenada espacial adimensional \bar{z} , para diferentes valores del módulo de Thiele. Se observa que para módulos de Thiele pequeños ($\Phi = 0.1$), la concentración del reactante no desciende apreciablemente dentro de la pastilla, para fines prácticos, $C=C_s$ (C_s =concentración en la superficie de la pastilla catalítica), por lo tanto se pueden despreciar las resistencias internas al transporte. En estas condiciones se dice que el proceso está condicionado por la velocidad de reacción. Para módulos de Thiele grandes ($\Phi \geq 3$), la concentración desciende significativamente a medida que penetra en la pastilla, haciéndose los gradientes de concentración más significativos y no pueden ser despreciados, en estas condiciones el proceso estará condicionado por la velocidad de difusión intrapartícula.

A partir de los perfiles de concentración se calcula el FE usando la ecuación 2.3. La Figura 4.2, indica que para el caso de un módulo de Thiele bajo ($\Phi = 0.1$), el FE es muy próximo a 1, esto debido a que la velocidad de difusión de los reactivos hacia el interior del

catalizador es relativamente rápida, de forma que se aprovecha prácticamente toda la superficie. Este caso es frecuente en partículas pequeñas.

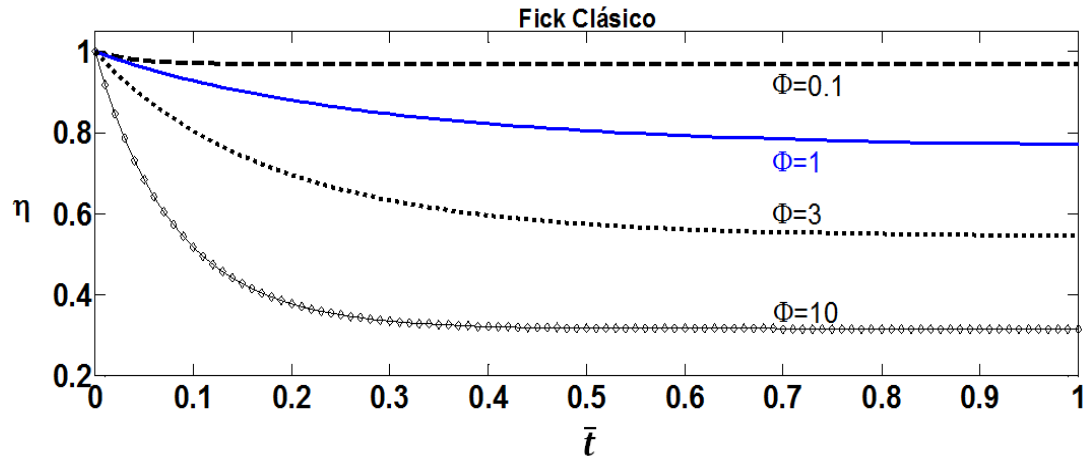


Figura 4.2. FE en función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores de Φ para la ERDF.

Cuando el módulo de Thiele es grande ($\Phi \geq 3$), el FE decrece debido a que la velocidad de reacción es grande y el reactivo no alcanza a llenar la superficie interna. En otras palabras, sólo resulta efectiva el área muy cercana a la superficie exterior del gránulo, es decir, la concentración disminuye de C_s a casi cero, en una región cercana a la superficie. Este caso se presenta en pastillas grandes. Para módulos de Thiele muy próximos a 1, la reacción química y la difusión del reactante ofrecen una resistencia comparable. Corresponde a situaciones con partículas de tamaño mediano, y \mathcal{D} del mismo orden de k .

De los resultados anteriores, se toma el caso de $\Phi = 1$ (la reacción química y la difusión del reactante ofrecen una resistencia comparable) el cual se utiliza como referencia para el contraste con los resultados de los modelos generalizados, de tal forma que cualquier variación con respecto a la referencia se asociará directamente a la variable estudiada.

4.2. Ecuación de reacción-difusión de Cattaneo (ERDC).

Una característica intrínseca del modelo de Fick, es que predice velocidades de difusión instantánea, para corregir esta característica se hace uso de la ecuación de difusión modificada de Cattaneo (ecuación 2.20), para observar el efecto sobre el FE.

Primeramente se analiza la influencia del tiempo de relajación sobre el decaimiento de la concentración, a diferentes valores de tiempo de τ y con $\Phi = 1$.

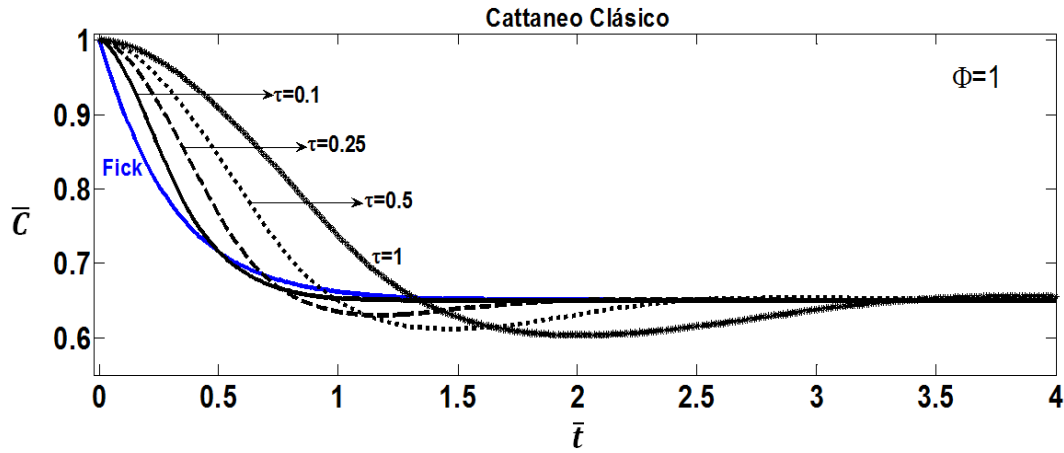


Figura 4.3. Decaimiento de la concentración en el estado estacionario para diferentes valores de tiempo de relajación (τ) para la ERDC.

De la Figura 4.3, se observa que al incremento τ la curva que describe la dinámica del decaimiento de concentración se distorsiona, reflejo de pasar de una ecuación parabólica (Fick) a una de carácter hiperbólico (Cattaneo).

Otra característica es que al incrementar τ , la dinámica se hace más lenta, veamos que para $\tau = 0$ (modelo de Fick) el decaimiento de la concentración se caracteriza por un decaimiento monótono, hasta alcanzar el estado estacionario. Para $\tau > 0$, se alcanza un mayor decaimiento en la concentración, con forme τ aumenta. Posteriormente se establece el estado estacionario predicho por Fick, para todos los valores de τ . En general, el comportamiento a tiempos relativamente cortos se ve afectado por la teoría modificada de Cattaneo, mientras que a tiempos más largos es de naturaleza puramente difusiva. Lo anterior se puede asociar a que a la difusión del reactante le toma un tiempo para que se lleve a cabo, lo cual provoca una dinámica más lenta y en forma de un proceso difusivo ondulatorio hasta el establecimiento del estado estacionario. En ese sentido, la ecuación constitutiva de Cattaneo define un proceso de relajación, que puede ser visto como una aproximación más realista para modelos que presentan dicha dinámica.

El interés físico de estas ecuaciones hiperbólicas de reacción-difusión reside en el hecho de que evitan la patología heredada de la ecuación de difusión estándar, como la

propagación instantánea de perturbaciones locales. A continuación se indaga el efecto del tiempo de relajación sobre el FE.

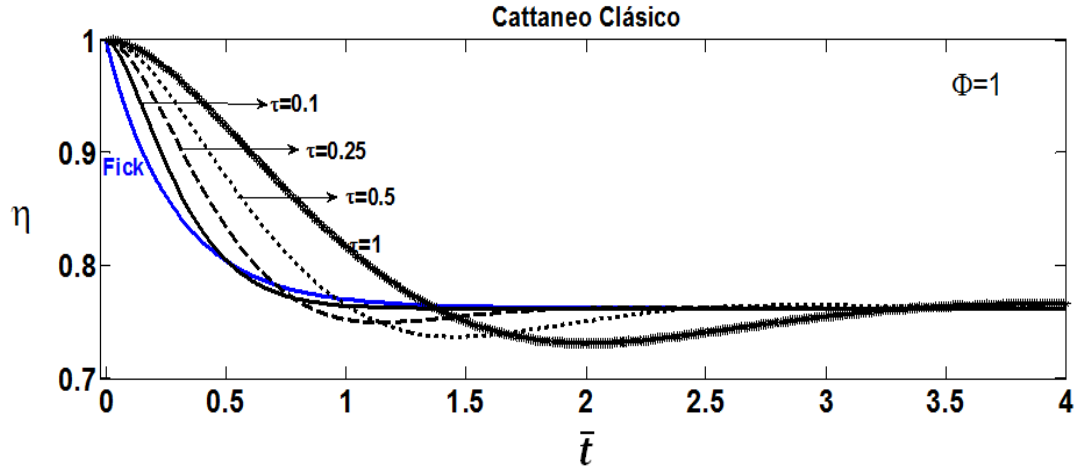


Figura 4.4. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores del tiempo de relajación τ para la ERDC.

Al igual que en la dinámica de concentraciones, en la Figura 4.4, notamos que el FE no decrece de manera monótona como el modelo de Fick y conserva las oscilaciones, más notables con el aumento de τ . Ya se ha argumentado que al depender el FE de la distribución de reactivo en el medio, la dinámica lenta descrita en la figura 4.4, favorece la probabilidad de que la reacción entre el reactante y los sitios activos distribuidos en las paredes del poro aumente. Este tipo de fenomenología ha sido estudiada en el contexto de caminatas aleatorias, interpretándola como un proceso con memoria que inicia en un paso de tiempo más que en el proceso de difusión "ordinario" descrito por la ecuación de difusión parabólica.

La capacidad para describir procesos de transporte anómalo del modelo de Cattaneo está restringida por el orden de los operadores. Sin embargo los procesos de difusión anómala muestran diferentes comportamientos en el espacio y tiempo. Para capturar dicha información se hace uso de modelos generalizados de difusión. A continuación se presentan los resultados de dichos modelos y se discute la influencia que ejerce la difusión anómala sobre el FE.

4.3. Análisis de los modelos generalizados de difusión de Fick y Cattaneo.

En esta sección se exploran los efectos en la estimación del FE considerando difusión anómala. La difusión anómala se analiza a través de la variación del orden del operador, ya sea temporal (β) o espacial (α). En particular, en este trabajo se considera un proceso subdifusivo (procesos lentos) [20] donde el orden de la derivada toma valores de $0 < \alpha, \beta < 1$. A partir de aquí, todos los resultados que se mostrarán se obtuvieron fijando $\Phi = 1$ y $\tau = 0.1$.

4.3.1 Ecuación reacción-difusión de Fick espacio fraccional (ERDFEF).

El primer caso de estudio corresponde a la ERDFEF (modelo de subdifusión parabólico) en la cual se variará el orden del operador espacial. Los resultados que a continuación se presentan, se obtuvieron con la ecuación 3.3.

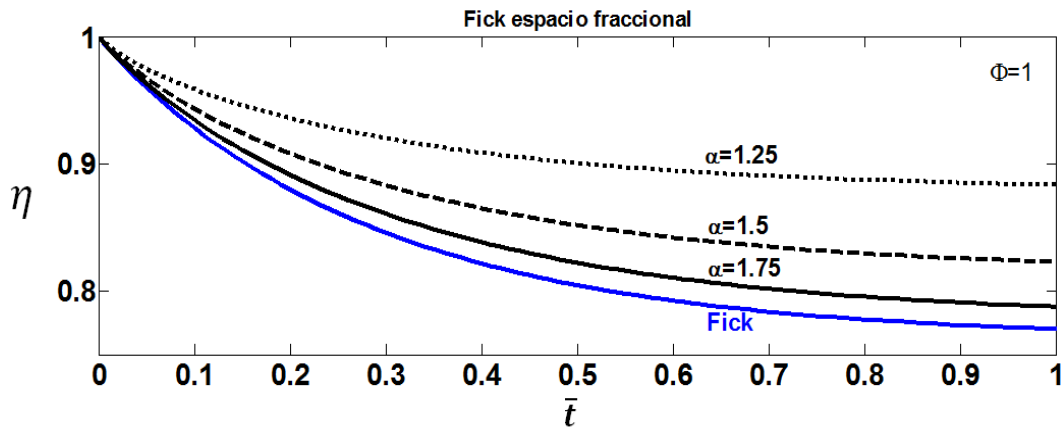


Figura 4.5. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} para diferentes valores del orden de la derivada espacial α .

En los cuatro experimentos numéricos de la figura 4.5, se observa que a medida que el valor del orden de la derivada espacial disminuye, el valor del FE también disminuye en comparación con el modelo de Fick. Este comportamiento se asocia a que la movilidad de las partículas está fuertemente impedida debido a la estructura interna del medio y a la posible presencia de anisotropías. En ese sentido, el aprovechamiento de la superficie interior del catalizador decrece. Por lo anterior se dice que la ley de Fick sobreestima el perfil de concentración [65] pues es aplicable sólo en medios homogéneos.

4.3.2. Ecuación reacción-difusión de Cattaneo espacio fraccional (ERDCEF).

Los resultados presentados a continuación se obtuvieron con la ecuación 3.15, la cual tiene carácter hiperbólico. Se varia el orden de la derivada espacial α con valores en $(0 < \alpha < 1)$ de tal forma que se considera como un modelo de reacción-subdifusión hiperbólico.

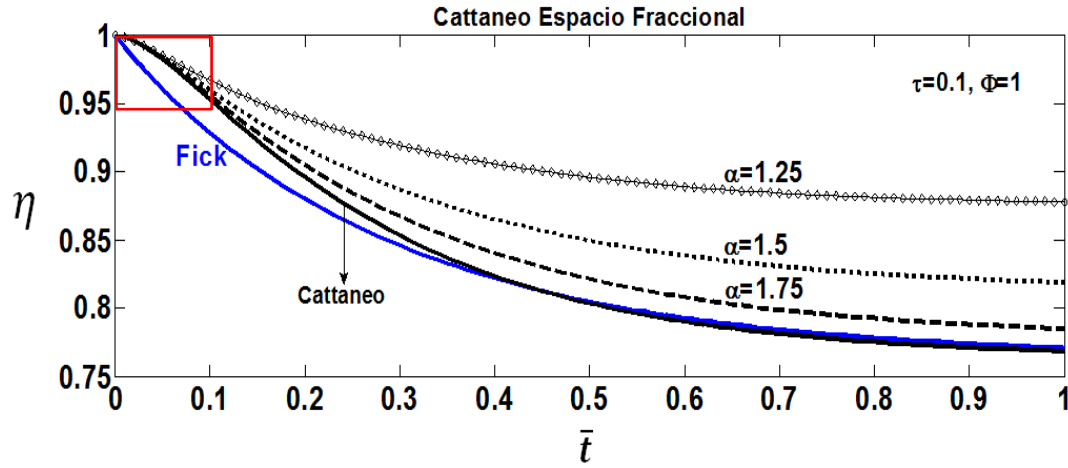


Figura 4.6. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α de la derivada espacial de la ERDCEF con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$.

De la figura 4.6, se aprecian dos comportamientos importantes. El primero tiene que ver con el efecto del tiempo de relajación, sobre el FE en tiempos cortos. Para tener una visión más clara, a continuación se presenta una porción la 4.6, (enmarcada en rojo).

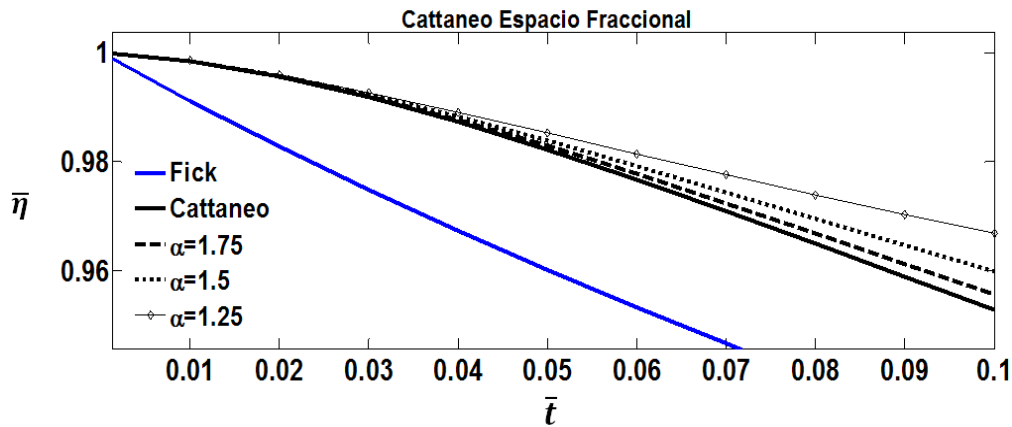


Figura 4.7. FE como una función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α de la derivada espacial de la ERDCEF con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$. Aumento en el intervalo $0 < \bar{t} \leq 0.1$.

En la figura 4.7, notamos que la variación del FE en función del intervalo de tiempo estudiado es poco significativa en comparación con lo predicho por el modelo de Fick. Este comportamiento se asocia al efecto del tiempo de relajación, el cual ya ha sido descrito en el apartado 4.2.

El segundo comportamiento, se observa a tiempos más grandes en la figura 4.7, donde al disminuir el orden de la derivada, igualmente disminuye el FE. Debido a que al ir penetrando el reactivo en el poro encontrará más resistencia al transporte y solo será efectiva una porción de la superficie. Por lo anterior, el orden de la derivada se asocia a la dificultad en la movilidad del reactante a través del poro, propiciada por la heterogeneidad. Así para valores pequeños de α ($\alpha = 1.25$), el efecto de la heterogeneidad es mayor y serán mejor representados por la ERDCEF. Para valores de α muy próximos a 2, los efectos de la heterogeneidad son insignificantes y el proceso puede ser descrito por el modelo de Cattaneo.

Una vez analizados los efectos de la variación del orden de la derivada espacial, es prudente hacer lo mismo para la derivada temporal. A continuación se muestran los resultados.

4.3.3. Ecuación reacción-difusión de Cattaneo tiempo fraccional (ERDCTF).

Los resultados siguientes se obtienen de la solución de la ecuación 3.19, (con carácter hiperbólico), variando el valor del orden de la derivada temporal β en el intervalo $0 < \beta < 1$, haciendo que el problema sea global en el tiempo. El objetivo es observar los efectos de memoria.

Primeramente se muestra la evolución temporal de la concentración en el medio debido a que es una medida importante en los procesos de difusión.

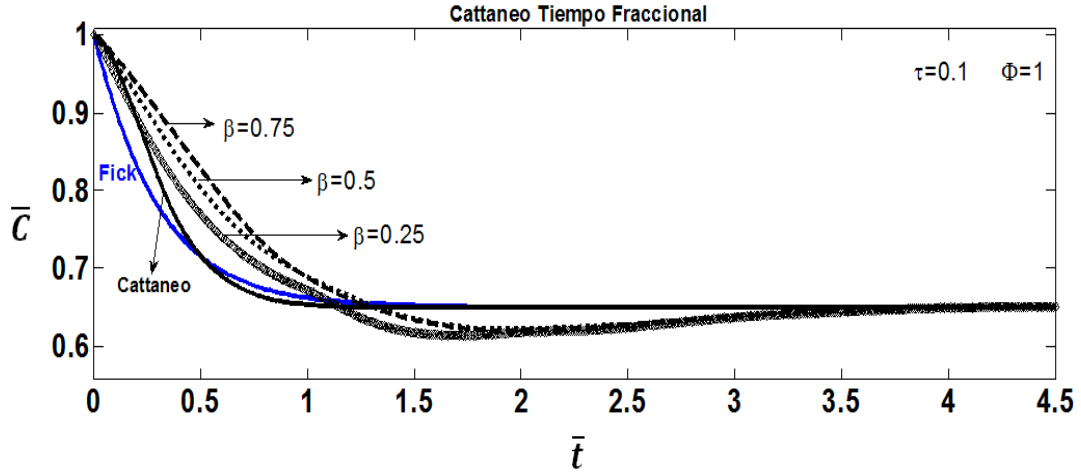
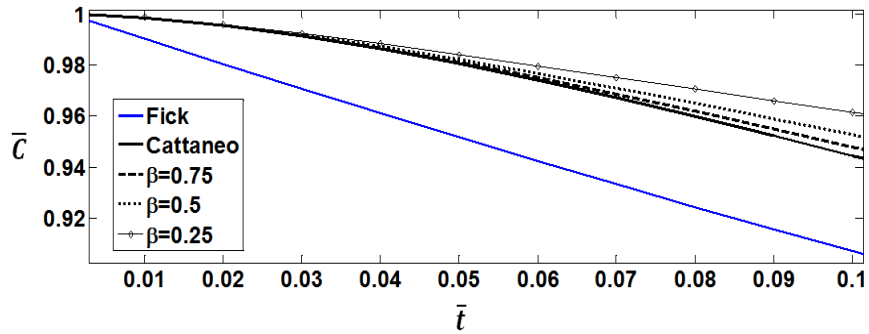


Figura 4.8. Decaimiento de la concentración adimensional \bar{C} en el estado estacionario en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDETC con $\bar{\tau}^\beta = 0.1$ y $\Phi = 1$.

De la figura 4.8, notamos dos comportamientos a diferentes tiempos. A tiempos cortos ($0 < \bar{t} < 0.1$), se evidencia el efecto del tiempo de relajación, igual que en el caso de la ERDCTF. Para ilustrar este comportamiento, a continuación se presenta una porción de la figura 4.8, en el intervalo $0 < \bar{t} \leq 0.1$.



Al igual que en la ERDTFC notamos que la variación en la concentración es poco significativa. Este comportamiento se ha asociado al efecto del tiempo de relajación.

Por otro lado, a tiempos mayores, la dinámica es más lenta y la curva se va deformando en comparación por lo predicho por Fick. Notamos que para $\beta = 0.75$, la dinámica de la concentración es más lenta que lo predicho por Fick y Cattaneo, es decir, el proceso subdifusivo comienza a ser significativo. Para $\beta = 0.25$, la deformación de la curva

es más notoria. Para explorar si este comportamiento persiste e incrementa con valores de β aún más pequeños, a continuación se presentan los siguientes resultados.

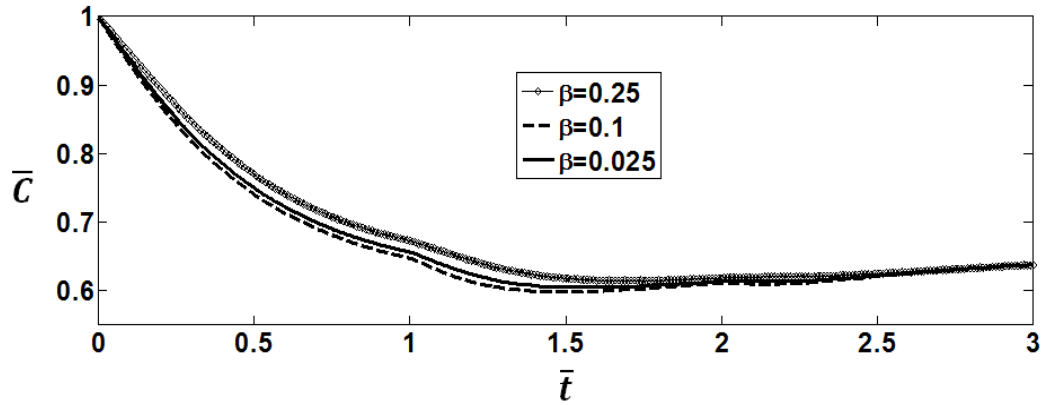


Figura 4.9. Decaimiento de la concentración adimensional \bar{C} en el estado estacionario en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDETC con $\bar{\tau}^\beta = 0.1$ y $\Phi = 1$.

De la figura anterior, notamos que en el caso límite con $\beta = 0.025$, las oscilaciones ya no son significativas y ya no ofrecen información adicional. En general, este comportamiento se relaciona a que los reactivos y/o productos pueden permanecer un tiempo anormalmente largo en un poro sin salida (trampa) o que el recorrido se hace anormalmente largo por la estructura compleja de la partícula catalítica. Después de este tiempo anómalo, el proceso se renueva a partir de otro tiempo. En este sentido, se dice que el proceso carece de un tiempo característico, el cual es representado de mejor manera por el núcleo de convolución en la definición de la derivada fraccional temporal. Finalmente, de la Figura 4.9, se aprecia que a tiempos largos se establece el estado estacionario descrito por Fick y Cattaneo clásicos.

En la siguiente figura se presentan los efectos de memoria sobre el FE evaluado con los perfiles de concentración anteriores.

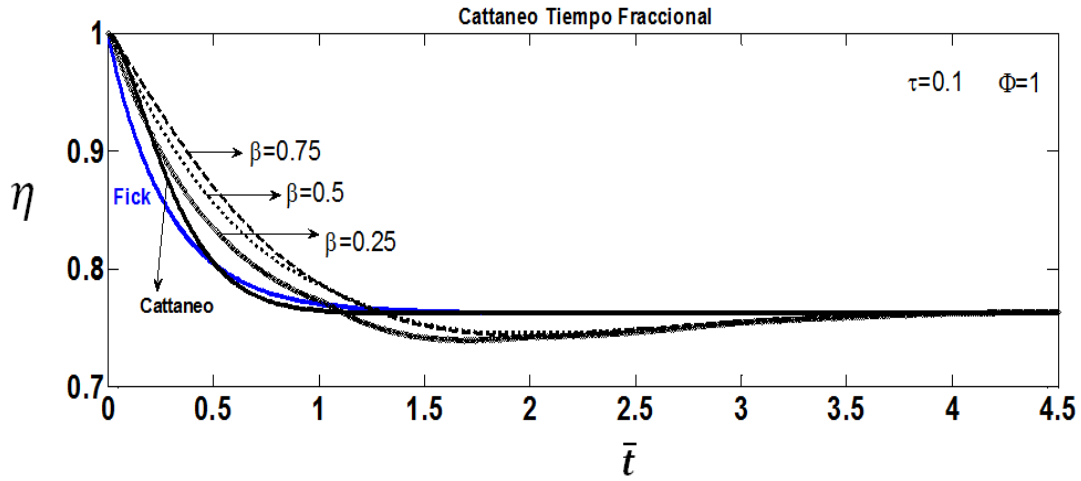
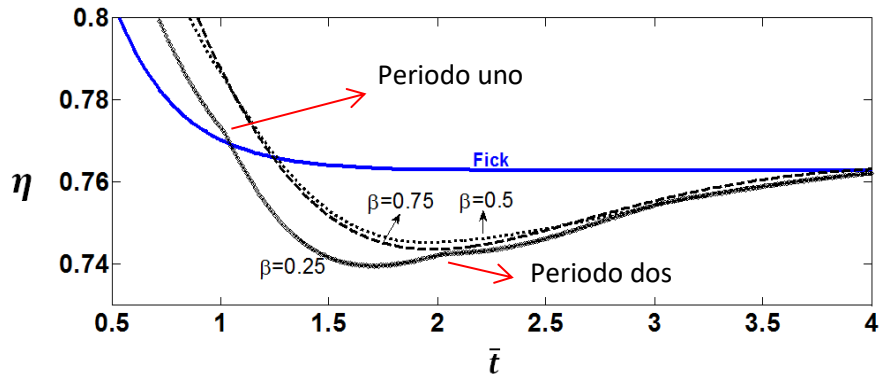


Figura 4.10. FE como en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden β de la derivada temporal de la ERDCTF con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$.

De la figura anterior observamos que el FE predicho por la ERDCTF a tiempos largos es igual al predicho por Fick y Cattaneo. Sin embargo, antes de alcanzar este valor constante, la curva de la evolución del FE se deforma, siendo este efecto más notorio para $\beta = 0.25$. Para apreciar este fenómeno a continuación se muestra una ampliación de la figura 4.10.



Notemos que el establecimiento del FE para $\beta = 0.75$ y $\beta = 0.5$ se presentan en dos periodos. En el primero se alcanza un valor muy próximo al FE predicho por Fick y en un segundo periodo decrece el valor del FE para finalmente establecerse el estado estacionario a tiempos largos. Para $\beta = 0.25$, se presentan más oscilaciones, pero al final se logra el estado estacionario. La interpretación física de lo anterior es que el reactivo encuentra un laberinto de caminos y de trampas por lo que a tiempos cortos, la difusión es tan rápida como lo sería en ausencia de obstáculos, ya que la geometría de los caminos no influye

significativamente en el movimiento. Pero durante períodos largos, cuando el reactivo se ha alejado de su origen, el avance de la partícula se rige por la geometría de los recorridos y se ralentiza con largos intervalos de tiempo si permanece en las trampas. A lo descrito anteriormente se le denomina efecto de memoria. En resumen, de forma razonable se puede decir que el proceso presenta memoria en la dinámica del decaimiento de la concentración y por ende en la evolución del FE, la cual puede ser descrita por el orden de la derivada temporal de la ERDCTF.

Para seguir con el análisis de los modelos generalizados, vale recordar que un análisis más realista de las interacciones reacción-transporte intrapartícula, debe de considerar las variaciones de una propiedad tanto en espacio como en tiempo. Atendiendo con lo anterior, los resultados mostrados a continuación estudian el efecto combinado de la variación del orden de las derivadas espacial y temporal.

4.3.4. Ecuación reacción-difusión de Cattaneo espacio-tiempo fraccional (ERDCETF).

El análisis del efecto combinado de los operadores espaciales y temporales fraccionarios, consiste en variar el orden de dichos operadores de la ecuación 3.24 para determinar el efecto sobre el FE. Se fija $\Phi = 1$ y $\bar{\tau} = 0.1$ para el caso de Cattaneo clásico. El análisis comienza con el perfil de concentración, el cual se muestra a continuación,

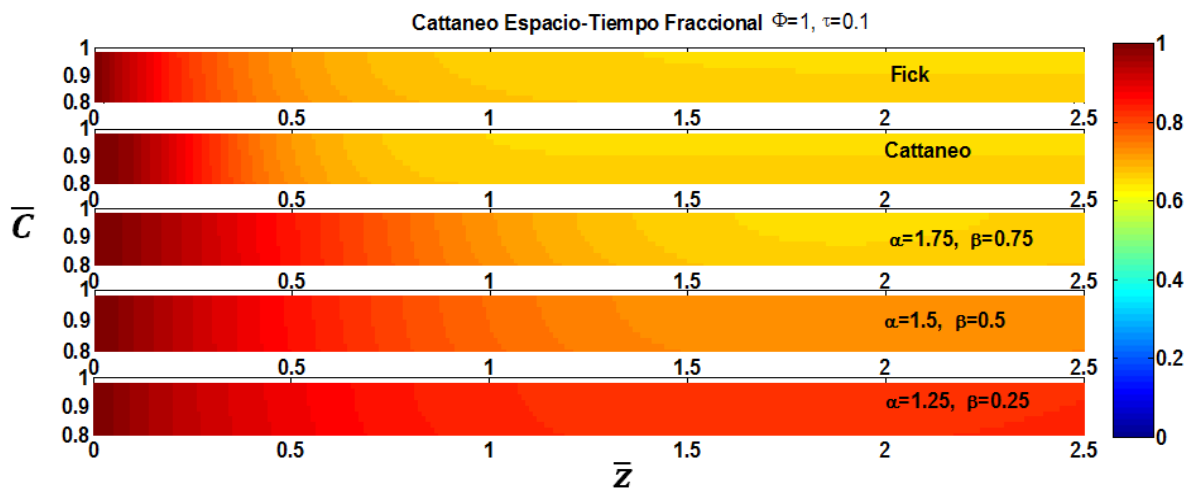


Figura 4.11. Perfil de concentraciones en el estado estacionario de una partícula catalítica para diferentes valores de α y β para la ERDCETF.

De la figura anterior se observa que para Fick, Cattaneo y ERDCETF (con $\alpha = 1.75$, $\beta = 0.75$) los efectos de resistencia al transporte y de memoria sobre el perfil de concentración no son significativos. Sin embargo al disminuir α y β son muy significativos, de tal forma que el perfil varía muy poco al ir penetrando en la partícula. A continuación se muestra el efecto sobre el FE.

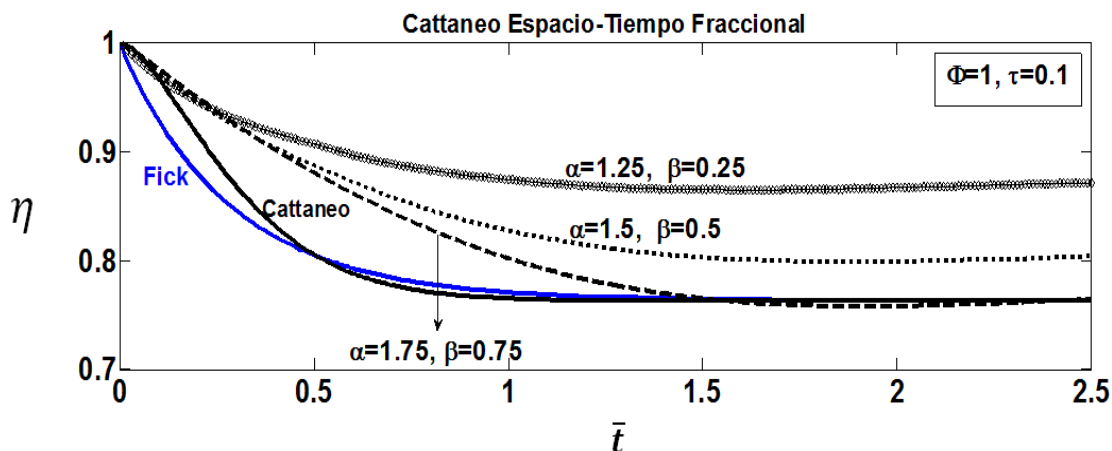


Figura 4.12. FE como en función del tiempo adimensional \bar{t} , variando el orden α y β de la ERDCETF con $\tau = 0.1$ y $\Phi = 1$

Se observa que salvo en el caso cuando $\alpha = 1.75$, $\beta = 0.75$, nunca se alcanza el valor del FE predicho por el modelo de Fick y de Cattaneo. La razón, como ya se ha comentado, es que la movilidad del reactivo al interior del catalizador se restringe, por efectos de trampeo y de recorridos tortuosos, por lo que acceder al final del poro es poco probable, esto hace efectiva solo una porción de la superficie disponible dentro del poro para que se lleve a cabo la transformación química.

En resumen, los resultados numéricos demuestran que el orden de la derivada fraccional describe la resistencia al transporte de masa al interno de las pastillas catalíticas de forma más realista. Adicionalmente muestran que el FE tiene una fuerte dependencia con el tipo de difusión que describe el proceso al interior de la pastilla catalítica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

5.1. Conclusiones.

En este trabajo, se derivaron modelos de reacción-difusión fraccional para evaluar el FE en régimen subdifusivo. A partir de los resultados numéricos y de su análisis, las conclusiones principales se presentan a continuación:

- Debido a que los procesos de transporte en el interior de la pastilla catalítica son lentos, además de la complejidad en la geometría de los porosos y las estructuras a diferentes escalas de longitud, la ERDF de orden entero, no describe las interacciones reacción-difusión intrapartícula de forma adecuada. Por lo que la estimación del FE será sobreestimado.
- Mediante el uso del modelo reacción-difusión de Cattaneo se elimina el defecto de velocidad de propagación de perturbaciones a velocidad instantánea.
- Los modelos de reacción-difusión de Cattaneo basados en operadores fraccionarios, ofrecen un espectro más amplio que las derivadas enteras, lo que permite mejorar la precisión en la descripción de las interacciones intrapartícula, pues incorporan información del sistema en un intervalo y no solo pequeñas variaciones infinitesimales, como es el caso de la derivada tradicional de orden entero. Por lo anterior, la estimación del FE será más precisa.
- La variación del orden de las derivadas fraccionarias indican el cambio de las propiedades del medio haciendo evidentes las propiedades ideales supuestas por el modelo de Fick de orden entero. Esta comparación permite establecer la importancia de los términos adicionales que se tienen en los modelo fraccionales, ejorando la estimación del FE.

- La implementación computacional de los modelos generalizados de reacción difusión, basados en esquemas de diferencias finitas fraccionales, resultan ser eficientes y de bajo costo computacional.

5.2. Perspectivas.

En este trabajo se realizó el estudio del FE por medio de modelos generalizados basados en operadores fraccionarios para una pastilla catalítica de geometría rectangular, con una reacción isotérmica de primer orden, resultando ser un método eficiente y de fácil aplicación. Por lo que para futuros trabajos se puede:

- Extender el método a otras geometrías y evaluar el efecto sobre el FE.
- Abordar el caso no isotérmico y determinar el efecto sobre el FE.
- Aplicar la metodología para diferentes modelos de reacción.
- Ampliar a geometrías amorfas y/o fractales, así como en 2D y 3D

Por otro lado, la variación del orden de los operadores fraccionario se realizó en una forma puramente matemática. Por lo que otra perspectiva futura sería:

- Validar los modelos, a partir de parámetros físicos reportados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Perego C., Carati A. (2008). Zeolites: from model materials to industrial catalysts. J. Čejka, J. Pérez-Pariente and W. J. Roth. 358.
- [2] Armor J. N. (2011). Catalysis Today. Elsevier.
- [3] Wijngaarden R. J., Kronberg A. E., Westerterp K. R. (1998). Industrial catalysis: Optimizing catalyst and processes. Weinheim: Wiley-VCH.
- [4] Thiele E.W.. (1939). Relation between catalytic activity and size of particle, Ind. Eng. Chem., 31, 916-920.
- [5] Zeldowitsch. (1939). Acta Physicochim. URSS. 10,583.
- [6] Álvarez-Ramírez, J., Ochoa-Tapia, J.A., Valdés-Parada, F.J. (2005). Dynamic effectiveness factor for catalyst particles. (2005). Journal of Physical Chemistry B, 109 (21), 11058-11064.
- [7] Filiberto M.M. (2016). Dynamic Effectiveness Factor for Catalytic Particles with Anomalous Diffusion. International Journal of Chemical Reactor Engineering. 14, 1235-1240.
- [8] Bidabehere, C.M., García, J.R., Sedran, U. (2015). Transient effectiveness factors in the dynamic analysis of heterogeneous reactors with porous catalyst particles. Chemical Engineering Science. 137, 293-300.
- [9] Álvarez-Ramírez, J., Valdés-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A. (2005). Low-order models for catalyst particles: A dynamic effectiveness factor approach. AIChE Journal, 51 (12), 3219-3230.
- [10] Eleazar E. S., Gustavo F. G., Luc D., Jiménez I. Hugo, J. Alberto O.T. (2001). A Method to Evaluate the Isothermal Effectiveness Factor for Dynamic Oxygen into Mycelial Pellets in Submerged Cultures. Biotechnol. Prog. 17, 95–103.
- [11] El-Hisnawi A. A., Duduković M. P. (1982). Trickle-Bed Reactors: Dynamic Tracer Tests, Reaction Studies, and Modeling of Reactor Performance. American Chemical Society. Chemical Reaction Engineering—Boston. 34, 421–440.
- [12] Herskowitz, M., Carbonell, R.G., Smith, J.M. (1979). AIChE Journal. 25 (2), 272-283.
- [13] Nestor J. Mariani, María J. Taulamet, Sergio D. Keegan.(2013). Prediction of Effectiveness Factor Using One-Dimensional Approximations for Complex Pellet

- Shapes and Abnormal Kinetics Expressions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**(44), 15321–15329.
- [14] Aris, R. (1965). A Normalization for the Thiele modulus. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **4**, 227–229.
 - [15] Macías Hernandez, M. J.; Morales, R. D.; Ramírez-Lopez, A. (2009). Simulation of the Effectiveness Factor for a Tri-Lobular Catalyst on the Hydrodesulfurization of Diesel. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2009, **7** (1), 1–21.
 - [16] Cattaneo C. (1958). *Comptes Rendues.* 247 431.
 - [17] Espinosa-Paredes G., Polo-Labarrios M.A., Alvarez-Ramirez J. (2013). *Annals of Nuclear Energy.* **54**, 227–232.
 - [18] Barghouty A. F., Schnee D. A. (2012). Anomalous transport of high-energy cosmic rays in galactic superbubbles. I. Numerical simulations. *Astrophysical Journal*, 749:178.
 - [19] Fernández G.R., Mateos J.L. (2004). *Behav. Ecol. Sociol.* **55**, 223.
 - [20] J. Klafter and I.M. Sokolov. *Physics World* (2005) 29.
 - [21] Haugh, J. M. (2009). Analysis of reaction-diffusion systems with anomalous subdiffusion. *Biophysical Journal*, 97(2), 435-442.
 - [22] Klages R., Radons G., Sokolov I.M. (2008). *Anomalous transport: foundations and applications.* John Wiley & Sons.
 - [23] Samuel B. Alvesa, Gilson F. de Oliveira Jr., Luimar C. de Oliveira. (2016). Characterization of diffusion processes: Normal and anomalous regimes. *Physica A.* **447**, 392-401.
 - [24] Podlubny I. (1990). *Fractional differential equations.* Academic Press.
 - [25] Pierantozzi T., Vazquez L. (2005). An interpolation between the wave and diffusion equations through the fractional evolution equations Dirac like. *Journal of Mathematical Physics*, **43**, 113512.
 - [26] Vazquez L. (2004). Una panorámica del Cálculo Fraccionario y sus aplicaciones. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* **98**, 17–25.
 - [27] Kilbas A. A., Srivastava H. M., Trujillo J. J. (2006). *Theory and Applications of Fractional Differential Equations.* Elsevier. Amsterdam.

- [28] Oldham K. B., Spanier J. (1974). The Fractional Calculus: Theory and Applications, Differentiation and Integration of Arbitrary Order. Academic Press. New York-London.
- [29] Samko S. G., Kilbas A. A., and Marichev O. I. (1993). Fractional Integrals and Derivatives: Theory and Applications, Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland.
- [30] Trujillo, J. (2006). Fractional models: Sub and super-diffusive and undifferentiable solutions. *Innovation in Engineering Computational Technology*, pp. 371-402.
- [31] Luchko Yu.F., Srivastava H.M. (1995). The exact solution of certain differential equations of fractional order by using operational calculus. *Computers and Mathematics with Applications*. 29 (8), 73-85.
- [32] Leskovskij I.P. (1980). On the solution of homogeneous differential equations with fractional derivatives and constant coefficients. In *Some Questions of Differential Equations in Solving Applied Problems*. Tula Pedagogical Institute, 85-88.
- [33] Chang-ming Chen, F. Liu, Burrage K. (2008). Finite difference methods and a Fourier analysis for the fractional reaction-subdiffusion equation. *Appl. Math. Comput.* 198 (2), 754–769.
- [34] Bangti Jin, Raytcho L., Joseph P., Zhi Zhou. (2014). Error Analysis of a Finite Element Method for the Space-Fractional Parabolic Equation. *SIAM Journal on Numerical Analysis*. 52 (5), 2272-2294.
- [35] Mohsen Zayernouri and George Em Karniadakis. (2014). Discontinuous Spectral Element Methods for Time and Space-Fractional Advection Equations. *SIAM J. Sci. Comput.*, 36(4), B684–B707.
- [36] Fanhai Z., Fawang L., Changpin L., Kevin Burrage. (2014). A Crank-Nicolson ADI Spectral Method for a Two-Dimensional Riesz Space Fractional Nonlinear Reaction-Diffusion Equation. *SIAM J. Numer. Anal.*, 52(6), 2599–2622.
- [37] Álvarez-Ramírez, J., Valdés-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A. (2005B). Low-order models for catalyst particles: A dynamic effectiveness factor approach. *AIChE journal*. 51(12), 3219-3230.
- [38] Wijngaarden R.J., Kronberg A., Westerterp K.R. (1998). *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*. WILEY-VCH.
- [39] Masoliver, J., & Weiss, G. H. (1996). Finite-velocity diffusion. *European Journal of Physics*, 17(4), 190-196.

- [40] Nonnenmacher T.L. (1980). Non Equilibrium. Thermodynamics. 5, 361.
- [41] Kaminski, W. (1990). Hyperbolic heat conduction equation for materials with a nonhomogenous inner structure, Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME 112(3), 555-560.
- [42] Casas-Vázquez, D. Jou, Lebon, (1996). Extended Irreversible Thermodynamics. Berlin: Springer.
- [43] Straughan, B., Franchi, F. (1984). Bénard convection and the Cattaneo law of heat conduction, Proceedings of the Royal Society A 96, 175–178.
- [44] McTaggart, C.L., Lindsay, K.A. (1985). Nonclassical effects in the Bénard problem, SIAM Journal on Applied Mathematics. 45, 70-92.
- [45] Zakari, M., Jou, D. (1993). Equations of State and Transport-equations In Viscous Cosmological Models, Physical Review D. 48, 1597–1601.
- [46] Ruggeri, T., Muracchini, A., Seccia, L. (1990). Shock waves and second sound in a rigid heat conductor: A critical temperature for NaF and Bi, Physical Review Letters 64, 2640-2643.
- [47] Godoy, S., García-Colín S., L. (1996). From the quantum random walk to classical mesoscopic diffusion in crystalline solids, Physical Review E53, 5779-5785.
- [48] Fomin S., Chugunov V., Hashida T. (2011). Fractional Differential Calculus. 1 (1), 1-28.
- [49] Hilfer, R., Anton, L. (1995). Fractional master equations and fractal time random walks. Phys. Rev. E. 51 (2), R848-R851.
- [50] Compte, A., Metzler, R., (1997). The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport process, Journal of Physics A: Mathematical and General. 30, 7277-7289.
- [51] Haitao Q., Xiaoyun J. (2011). Solutions of the space-time fractional Cattaneo diffusion equation. Physica A. 390, 1876–1883.
- [52] T. Kosztołowicz, K.D. Lewandowska, (2009). Hyperbolic subdiffusive impedance. J. Phys. A: Math. Theor. 42, 055004.
- [53] Y.Z. Povstenko (2011) Fractional Cattaneo-type equations and generalized thermoelasticity, J. Therm. Stresses 34, 97–114.
- [54] H.R. Ghazizadeh, M. Maerefat, A. Azimi. (2010). Explicit and implicit difference schemes for fractional cattaneo equation, J. Comput. Phys. 229, 7042–7057.

- [55] Yumin L., Chuanju X., (2007). Finite difference/spectral approximations for the time-fractional diffusion equation, *J. Comput. Phys.* 225 (2), 1533–1552.
- [56] T. Kosztołowicz, K.D. Lewandowska, (2009). Hyperbolic subdiffusive impedance. *J. Phys. A: Math. Theor.* 42, 055004.
- [57] Y.Z. Povstenko, Fractional Cattaneo-type equations and generalized thermoelasticity, *J. Therm. Stresses* 34 (2011) 97–114.
- [58] Meerschaert M.M., Scheffler H.P., Tadjeran C. (2006). Finite difference methods for two-dimensional fractional dispersion equation. *Journal of Computational Physics.* 211 (1), 249-261.
- [59] Meerschaert M.M., Tadjeran C. (2004). Finite difference approximations for fractional advection–dispersion flow equations. *Journal of Computational and Applied Mathematics.* 172, 65-77.
- [60] Gómez H. Colominas I. (2007). A finite element formulation for a convection-diffusion equation based on Cattaneo’s law. *Comput. Method Appl.* 196, 1757-1766.
- [61] Shen S. Liu F. (2005). Error analysis of an explicit finite difference approximation for the space fractional diffusion equation with insulated ends. *ANZIAM J.* 46 (E), C871-C887.
- [62] Carcione J.M. (2007). *Wave fields in Real Media. Wave propagation in Anisotropic, Anelastic, porous and electromagnetic media.* Elsevier. 38.
- [63] Doraiswamy L., Sharma M. (1984). *Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor desing.* John Wiley and Sons, New York.
- [64] Wohlfahrt, K. (1982). The desing of catalyts pellets. *Chem. Eng. Sci.*, 37(2), 283-290.
- [65] Metzler, R. & Klafter, J. (2004) The restaurant at the end of the random walk: Recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics, *J. Phys. A* 37, R161-R208